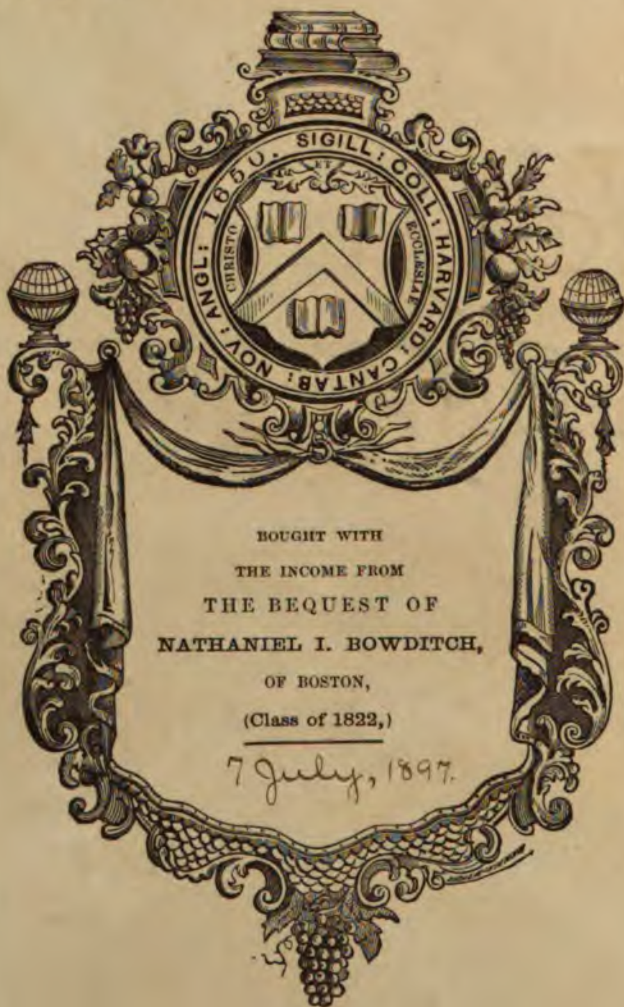



SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
7 July, 1897.

Jahrbuch der Elektrochemie.

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1894.

Im wissenschaftlichen Theile

bearbeitet von

Dr. W. Nernst,

o. Professor an der Universität Göttingen,
Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Im technischen Theile

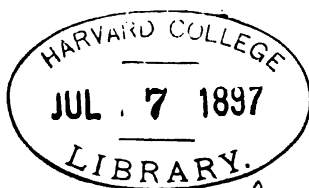
bearbeitet von

Dr. W. Borchers,

Lehrer an der kgl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg.

I. Jahrgang.

Halle a. S.,
Verlag von Wilhelm Knapp.
1895.


HARVARD COLLEGE
JUL 7 1897
LIBRARY.

Vorwort.

Einer Begründung der Herausgabe eines Jahresberichtes der Elektrochemie bedarf es nicht. Wenn es den Verfassern, trotz ihres Bemühens, ein möglichst vollständiges Bild von den Fortschritten auf diesem Arbeitsfelde zu entwerfen, nicht gelungen sein sollte, ihrer Aufgabe in jeder Beziehung gerecht zu werden, so lag dies zum Theil daran, dass der Entschluss zur Ausführung dieses Unternehmens erst in recht vorgerückter Stunde reifte. Wir mussten daher auf die Mitwirkung anderer, speziellere Richtungen vertretender Fachgenossen vorläufig verzichten. Immerhin hoffen wir, das Bild, welches man sich aus den schnell berichtenden Zeitschriften im Laufe des Jahres zusammenstellen kann, wesentlich ergänzt und das bereits gesammelte Material in übersichtlicherer Weise angeordnet zu haben. Dass auf der anderen Seite auch die Aussichtung mancher unbrauchbaren Arbeit stattgefunden hat, wird man uns kaum zum Vorwurf machen können und wollen.

Wenn wir nun das Buch der Oeffentlichkeit übergeben, geschieht es mit der dringenden Bitte an alle unsere Fachgenossen, uns in der erfolgreichen Weiterführung dieser Berichte durch Rathschläge und Mittheilungen sowie durch Zusendung von Abdrücken oder Quellenangaben ihrer Veröffentlichungen freundlichst zu unterstützen.

Die Verfasser

Borchers. Nernst.

Inhaltsverzeichniss.

I.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

II.

Angewandte Elektrochemie.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

In dem nachfolgenden Berichte sollen die wissenschaftlichen Fortschritte der Elektrochemie im Jahre 1894 zur Sprache kommen; auf eine absolute Vollständigkeit in der Besprechung aller in dies Gebiet fallender Arbeiten musste schon aus dem Grunde verzichtet werden, weil zur Zeit der Abfassung dieses Berichtes (Februar 1895) die sehr mannigfachen Zeitschriften, in denen sich zerstreut die elektrochemischen Arbeiten vorfinden, noch nicht vollständig vorlagen, bez. aus äusseren Gründen nicht zugänglich waren. Die späteren Jahrgänge dürften jedoch zur Ausfüllung etwaiger Lücken Gelegenheit liefern.

Ehe wir mit dem eigentlichen Berichte beginnen, wird es Manchem vielleicht nicht unerwünscht sein, wenn wir einiges über die allgemeinen, wissenschaftlichen Gesichtspunkte vorausschicken, die für die gegenwärtige theoretische Elektrochemie von maassgebender Bedeutung sind und bei vielen Arbeiten des verflossenen Jahres die Rolle von zuverlässigen Führern spielten. Wir können zwar hier nicht den Versuch machen, die ausführliche wissenschaftliche Begründung der Prinzipien der modernen Elektrochemie zu liefern, aber wir wollen wenigstens uns bemühen, den wesentlichen Inhalt dieser Prinzipien und die wichtigsten daraus sich ergebenden Formeln in knapper Zusammenstellung darzulegen. Zur näheren Informirung muss auf die Originalabhandlungen[1], auf das Lehrbuch der allgemeinen Chemie von Ostwald (Leipzig 1891) oder auf das Lehrbuch der theoretischen Chemie des Referenten (Stuttgart 1893) verwiesen werden.

I. Zustandsgleichung der in Lösung befindlichen Stoffe. Wenn wir die wässerige Lösung einer Substanz, z. B. eine Lösung von Rohrzucker, mit reinem Wasser in Berührung bringen, so wandert der gelöste Stoff von Orten höherer Konzentration zu Orten niederer Konzentration (Diffusion). Der gelöste Stoff besitzt also eine Expansiv-

1) Fast sämmtlich in der Zeitschr. physik. Chem. 1887—1893 enthalten.

kraft, die ihn dazu treibt, einen möglichst grossen Raum zu erfüllen. Setzen wir der Wanderung des gelösten Stoffes im Lösungsmittel ein Hinderniss entgegen, so äussert sich diese Expansivkraft unter geeigneten Bedingungen als Druck. Diesen Druck erhalten wir in seiner reinsten und einfachsten Form, wenn das Hinderniss in einer sogenannten halbdurchlässigen Wand besteht, d. h. einer Wand, die dem Lösungsmittel freien Durchgang gestattet, nicht aber den Molekülen des gelösten Stoffes. Da diese Wand die Diffusion verhindert, so muss auf sie ein Druck ausgeübt werden, den man als osmotischen Druck bezeichnet. Für diesen Druck hat van t'Hoff 1885 den einfachen Satz abgeleitet, dass er den Gasgesetzen gehorcht; d. h. jeder gelöste Stoff befindet sich unter einem Drucke, der ebenso gross ist, wie der Druck eines Gases bei gleicher Temperatur und gleicher molekularer Dichtigkeit (= Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit). Da nun ein Grammmolekül eines Gases eingeschlossen in dem Raume von V Litern bei der Temperatur t den Druck

$$p = \frac{22,35}{V}(1 + 0,00367\,t) \text{ Atm.} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

auf die Wände des Gefässes ausübt, so erlaubt die obige Formel gleichzeitig den osmotischen Druck einer Lösung zu berechnen, die im Volumen V ein Grammmolekül (z. B. 342 g Rohrzucker) gelöst enthält.

In der Praxis ist es übrigens vorzuziehen, anstatt des schwierig zu bestimmenden osmotischen Drucks gewisse andere, damit proportionale Grössen, wie Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Löslichkeitsverminderung u. dgl. der Messung zu unterwerfen.

II. Auflösung fester Körper. Bringen wir einen festen Körper mit einem Lösungsmittel, z. B. Rohrzucker mit Wasser, in Berührung, so geht er bekanntlich in Lösung. Da die Moleküle des gelösten Stoffes daselbst unter einem bestimmten Drucke sich befinden, nämlich dem oben erwähnten osmotischen Druck, so müssen wir auch den Molekülen des festen Stoffes gegenüber den betreffenden Lösungsmitteln eine gewisse Expansivkraft zuschreiben. Gleichgewicht ist erst dann erreicht, wenn die Lösung gesättigt ist; wir müssen also annehmen, dass hier der Expansivkraft des festen Stoffes durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung das Gleichgewicht gehalten wird, ähnlich wie der Verdampfungsfähigkeit einer Flüssigkeit durch den Druck des gesättigten Dampfes das Gleichgewicht gehalten wird. Wir bezeichnen den osmotischen Druck der gesättigten Lösung des betreffenden

festen Stoffes als Lösungstension, ein Begriff, der also der Dampftension vollkommen analog ist.

III. Prinzip der elektrolytischen Dissociation (Arrhenius). Befindet sich ein Grammmolekül Chlorkalium in viel Wasser gelöst, so findet man den osmotischen Druck doppelt so gross, als er sich nach Formel (1) berechnet, wenn man das Molekulargewicht der Formel KCl entsprechend annimmt. Es liegt daher als Erklärung nahe, eine doppelt so grosse Molekülzahl in dieser Lösung, d. h. eine Dissociation des Chlorkaliums in zwei neue Moleküle, anzunehmen. Viele Thatsachen haben diesen Schluss gerechtfertigt, und zwar nimmt man an, dass das Chlorkalium in seine Jonen nach der Gleichung



$$KCl = \overset{+}{K} + \overset{-}{Cl}$$

dissociirt sei. Die Dissociationsprodukte bezeichnet man als die Ionen des Elektrolyten und man schreibt dem einen, dem Kation, eine positive, dem andern, dem Anion, eine negative elektrische Ladung zu. Allgemein hat sich ergeben, dass die Elektrolyte (Salze, Säuren, Basen) in wässeriger Lösung mehr oder weniger vollständig in ihre positiven oder negativen elektrochemischen Radikale dissociirt sind. Die Dissociation wird um so vollständiger, je weiter man die Lösung verdünnt, und man hat allen Grund zur Vermuthung, dass bei ungeheuer grossen Verdünnungen in allen Fällen die Dissociation vollständig wird. Nach I. lässt sich die Frage, wie weit der betreffende Stoff in seine Ionen dissociirt ist, offenbar durch Messung des osmotischen Druckes oder einer damit proportionalen Grösse (z. B. Gefrierpunktserniedrigung) entscheiden.

Empirisch fand man betreffs des Grades der elektrolytischen Dissociation einige Regeln, die bei zahlreichen elektrochemischen Prozessen Anwendung finden. Die wichtigste ist, dass alle Salze, die bei der Dissociation zwei einwerthige Ionen liefern (wie das oben erwähnte KCl, ferner die Salze der Alkalien, des Ammoniums, Silbers mit einwerthigen Säuren u. s. w.), nahe gleich stark und zwar sehr weitgehend (in 0,1 normaler Lösung bereits zu 85 Proz.) dissociirt sind.

Bei den einwerthigen Säuren und Basen, d. h. denjenigen Elektrolyten, deren einer Bestandtheil mit dem Wasser ein Ion gemeinsam besitzt, findet man die denkbar grössten Abstufungen.

Elektrolyte, die wie



$$CdCl_2 = \overset{++}{Cd} + 2\overset{-}{Cl}, \quad CuSO_4 = \overset{++}{Cu} + \overset{--}{SO_4} \text{ u. s. w.}$$

bei der Dissociation mehrfach geladene Ionen liefern, sind meistens erheblich schwächer als die oben erwähnten Salze dissociirt.

Die elektrischen Ladungen der Ionen sind übrigens ungeheuer gross; aus dem elektrochemischen Aequivalent folgt, dass auf einem einwerthigen g-Ion 96540 Coulombs (= 26,82 Ampèrestunden) sich befinden.

IV. Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung. Tauchen wir in die Lösung eines elektrolytisch dissociirten Stoffes zwei Elektroden, die wir mit den Polen eines galvanischen Elementes verbinden, so wird die eine positiv, die andere negativ geladen. In Folge davon werden die negativ geladenen Ionen von der einen Elektrode, die positiv geladenen von der andern Elektrode angezogen, und es werden daher die Anionen zur Anode, die Kationen zur Kathode wandern. Die Lösung ist somit ein Leiter der Elektrizität. Ist der gelöste Stoff nicht dissociirt, so sind in der Lösung (abgesehen von der äusserst geringfügigen Dissociation des Wassers, vergl. VI) keine Ionen vorhanden, und die Lösung leitet demgemäss nicht (oder wenigstens nur äusserst minimal). Die elektrolytische Leitfähigkeit ist also neben der Messung des osmotischen Druckes ein zweites Mittel zum Nachweise der elektrolytischen Dissociation. Gleichzeitig ist die Leitfähigkeit das schärfste Mittel, um den Grad der elektrolytischen Dissociation quantitativ zu ermitteln. Bezeichnen wir obige Grösse, d. h. den Bruchtheil der Moleküle des gelösten Stoffes, der dissociirt ist, mit α, die molekulare Leitfähigkeit, d. h. die Leitfähigkeit dividirt durch den Molekulargehalt, mit λ und die molekulare Leitfähigkeit bei sehr grosser Verdünnung, woselbst also der Elektrolyt vollständig dissociirt ist, d. h. α den maximalen Grenzwerth 1 erreicht, mit λ_∞, so gilt offenbar die Proportion

$$\lambda : \lambda_\infty = \alpha : 1$$

oder

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation aus der Leitfähigkeit stimmt mit der aus dem osmotischen Drucke befriedigend überein.

In einer von einem galvanischen Strom durchflossenen Lösung wandern die Ionen, wie bemerkt, unter dem Einflusse elektrostatischer Kräfte. Betrachten wir einen binären Elektrolyten, so sind die beiden Ionen gleich, aber entgegengesetzt geladen, und demgemäss wirken auf die Ionen gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Kräfte. Nichtsdestoweniger wird die Geschwindigkeit im Allgemeinen verschieden sein, weil die Reibungswiderstände ver-

schieden sind, welche die beiden Ionen bei ihrer Fortbewegung im Lösungsmittel erfahren. Bezeichnen wir diese Reibungswiderstände mit K_1 und K_2, die Geschwindigkeiten der beiden Ionen hingegen mit u und v, so ist

$$u:v = K_2 : K_1.$$

Das Verhältniss $u:v$ hat bekanntlich Hittorf aus dem Ueberführungsphänomen zuerst abgeleitet. Man bezeichnet

$$n = \frac{u}{u+v},\ 1-n = \frac{v}{u+v}$$

als die Ueberführungszahlen von Kation und Anion. Nun ist offenbar die elektrische Leitfähigkeit bei vollständiger Dissociation um so grösser, je schneller sich die Ionen bewegen, d. h. es wird nach Kohlrausch

$$\lambda_\infty = u + v \text{ und somit } u = n\lambda_\infty,\ \ v = (1-n)\lambda_\infty.$$

Das in diesen Gleichungen ausgesprochene Gesetz bezeichnet man als das von der „unabhängigen Wanderung der Ionen". Obwohl von Kohlrausch bereits 1879 aufgestellt, hat es seine volle Erklärung erst durch die Theorie von der elektrolytischen Dissociation gefunden; es ist deshalb so überaus wichtig, weil es eine sichere Berechnung von λ_∞ auch in den Fällen erlaubt, woselbst die experimentelle Bestimmung unmöglich ist.

V. Verdünnungsgesetz. Wendet man auf die Dissociation eines binären Elektrolyts die für die gewöhnliche Dissociation vom Gesetze der chemischen Massenwirkung gelieferte Formel an, so folgt für die Beziehung zwischen der Konzentration C der nicht dissociirten Moleküle und derjenigen c der freien Ionen

$$KC = c^2,$$

worin K die Dissociationskonstante (wohl auch „Affinitätskonstante" genannt) bedeutet. Lösen wir 1 g-Molekül eines Elektrolyts im Volumen V Liter auf, und sei α der Dissociationsgrad, so wird

$$C = \frac{1-\alpha}{V},\ c = \frac{\alpha}{V}$$

und somit

$$KV(1-\alpha) = \alpha^2.$$

Setzen wir darin nach (2)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

so resultirt die von Ostwald (1888) zuerst aufgestellte Gleichung

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)V},$$

worin man für $\frac{1}{V}$ häufig m, den Molekulargehalt, einsetzt.

Obige Gleichung hat sich ausgezeichnet für schwach dissociirte Säuren und Basen (wie Essigsäure, Ammoniak u. dgl.) bewährt; hingegen versagt sie aus noch der Aufklärung bedürftigen Gründen bei den Salzen.

VI. Dissociation des Wassers. Wasser, das als Lösungsmittel im hohen Maasse die Fähigkeit besitzt, gelöste Stoffe zu dissociiren, ist selber nur äusserst wenig in seinen beiden Ionen, das Wasserstoff- und das Hydroxylion gespalten. Man erkennt dies daraus, dass es im reinen Zustande nur eine ganz minimale Leitfähigkeit besitzt und ferner daraus, dass beim Zusammenbringen von Säure und Base momentan eine Vereinigung der Wasserstoffionen der Säure und der Hydroxylionen der Base stattfindet (sogenannter Neutralisationsprozess). Es war jedoch in mehrfacher Hinsicht von grosser theoretischer Wichtigkeit, die, wenn auch nur äusserst geringe, Dissociation des Wassers quantitativ zu ermitteln. In neuester Zeit (1893) ist dies durch drei verschiedene Methoden[1] gelungen, von denen zwei auf dem Studium chemischer Prozesse, nämlich der Hydrolyse (Zerfall gewisser Salze unter Aufnahme der Elemente des Wassers in freie Base und freie Säure) und der Verseifung des Methylacetats, und die dritte auf der Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Säure-Alkali-Kette beruhen. Diese sehr verschiedenartigen Methoden führten mit höchst bemerkenswerther Uebereinstimmung zu dem nahe gleichen Resultate, dass in reinem Wasser die Konzentration der Wasserstoffionen

$$1{,}1 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^0$$

beträgt, d. h. in $10^7 = 10$ Millionen Litern Wasser befinden sich 1,1 Gramm Ionenwasserstoff und die Konzentration der Hydroxylionen bestimmt sich natürlich daraus, dass sie in chemisch äquivalenter Menge vorhanden sein müssen.

VII. Potentialdifferenz zwischen Lösungen. Die vorher dargelegten Prinzipien haben es ermöglicht, eine einfache und anschauliche Theorie der galvanischen Stromerzeugung zu entwickeln, d. h. die Ausbildung von Potentialdifferenzen zwischen Lösungen untereinander und zwischen Metallen und Lösungen zu erklären und zu berechnen (Nernst 1889).

Was den ersten Fall anlangt, so wollen wir eine möglichst einfache Kombination betrachten, nämlich die Berührung zweier Lösungen des gleichen Elektrolyten, aber von verschiedener Konzentration.

---

1) Vergl. z. B. die von mir im Jahrbuch der Chemie für 1893 S. 30 ff. gelieferte Zusammenstellung.

Bringen wir z. B. eine konzentrirtere Salzsäurelösung mit einer verdünnteren in Berührung, so werden die Ionen der Salzsäure, Wasserstoff und Chlor aus der konzentrirteren Lösung in die verdünntere hinüberdiffundiren. Die treibende Kraft ist hierbei nach I. das Gefälle des osmotischen Druckes; da beide Ionenarten in jedem Volumtheile der Lösung in gleicher Menge vorhanden sein müssen, so ist für beide das Gefälle des osmotischen Druckes und demgemäss auch die treibende Kraft gleich gross; da aber die Beweglichkeit des Wasserstoffions erheblich grösser ist, als die des Chlorions, so wird das positiv geladene Wasserstoffion dem negativ geladenen Chlorion voranzueilen suchen. Dadurch wird aber die verdünntere Lösung einen Ueberschuss an Wasserstoffionen, die konzentrirtere einen solchen an Chlorionen erhalten, oder es wird sich mit andern Worten zwischen den Lösungen eine Potentialdifferenz herstellen. In Folge der elektrostatischen Ladungen addiren sich nun aber zu den treibenden Kräften, die vom osmotischen Drucke herrühren, solche elektrostatischer Natur, und zwar wirken diese elektrostatischen Kräfte offenbar in der Weise, dass sie die Wanderung der Chlorionen beschleunigen, die der Wasserstoffionen verlangsamen. Das Endresultat wird darin bestehen, dass schliesslich Wasserstoff- und Chlorionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundiren, und eine Scheidung der beiden Ionen wird nur bis zu dem Grade stattfinden, wie sie zur Ausbildung der Potentialdifferenz, d. h. von Oberflächenladungen, erforderlich ist. Diese Ionenmengen sind aber wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen überaus klein.

Die obige einfache Betrachtung hat wohl zum ersten Male einen Einblick in den Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung geliefert, und sie erlaubt ferner, die betreffenden Potentialdifferenzen quantitativ zu ermitteln; dass dies möglich sein muss, ergiebt sich sofort daraus, dass wir durch die Theorie van t'Hoff's über die Grösse des osmotischen Druckes und durch die Theorie von Kohlrausch über die Grösse der Reibungswiderstände bei der Wanderung der Ionen orientirt sind. Bedeuten u und v die Beweglichkeiten von Kation und Anion, p_1 den osmotischen Druck der verdünnteren, p_2 den osmotischen Druck der konzentrirteren Lösung, so ergiebt sich die gesuchte Potentialdifferenz bei 18° zu

$$\varepsilon = 0{,}058 \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ Volt.}$$

Anstatt von $p_2 : p_1$ kann man bei vollständiger Dissociation auch das Verhältniss der Konzentration $c_2 : c_1$ einsetzen. In ähnlicher Weise, wenn auch theilweise nur durch sehr komplizirte Rechnungen, lassen

sich die Potentialdifferenzen zwischen Lösungen verschiedener Elektrolyte berechnen. Alle diese Rechnungen haben bei einer sehr vielseitigen experimentellen Prüfung durchaus die Feuerprobe bestanden. Als allgemeines Resultat sei hervorgehoben, dass die Potentialdifferenzen zwischen nicht zu konzentrirten wässerigen Lösungen nur nach einigen hundertstel Volt zählen und bisweilen noch erheblich kleiner sind. Man ist bei Ueberschlagsrechnungen daher vollkommen berechtigt, diese Potentialdifferenzen neben den meistens viel grössern elektromotorischen Kräften der galvanischen Elemente zu vernachlässigen; allein es ist bei wissenschaftlichen Untersuchungen kaum statthaft, diese Kräfte einfach zu ignoriren.

VIII. Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung. Die Metalle besitzen ebenso wie die andern festen Stoffe in mehr oder weniger ausgesprochenem Grade die Tendenz, in Berührung mit Wasser Moleküle an dies Lösungsmittel abzugeben (Lösungstension); im Gegensatze zu andern Stoffen sind es aber nicht elektrisch neutrale Moleküle (wie bei Rohrzucker) oder positive und negative Ionen in äquivalenter Menge (wie bei Chlorkalium), sondern ausschliesslich positive Ionen allein, und man bezeichnet daher die Lösungstension der Metalle als elektrolytische Lösungstension. Dass dem so ist, lehren zahlreiche Erfahrungen. Tauchen wir einen Zinkstab in eine Kupferlösung, so wird bekanntlich Kupfer durch Zink ausgefällt, d. h. das Zink geht in Lösung in Gestalt von Zinkionen und das Kupfer scheidet sich ab, indem umgekehrt Kupferionen aus der Lösung heraustreten. Natrium mit Wasser in Berührung gebracht, bereichert letzteres an Natriumionen, während die äquivalente Menge von Wasserstoffionen zum Natrium übertritt, um hierauf als gasförmiger Wasserstoff zu entweichen. Benutzen wir ein Metall als Anode, so erfolgt der Uebertritt der Elektrizität in die Lösung häufig in der Weise, dass das Metall als Ion in Lösung geht u. s. w.

Wir wollen nunmehr die Konsequenz aus der Erscheinung ziehen, dass Metalle nur als Ionen in Lösung gehen. Tauchen wir einen Zinkstab in eine Lösung von Zinksulfat, so können wir offenbar in der Betrachtung zwei Fälle unterscheiden:

1) Die Lösungstension des Zinks sei grösser, als der osmotische Druck der Zinkionen in der Lösung. Dann werden, getrieben von diesem Ueberdrucke, Zinkionen in Lösung gehen; dadurch erhält aber die Lösung einen Ueberschuss an positiver Elektrizität und das Zink einen solchen an negativer, es bildet sich mit

andern Worten eine Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung aus. In Folge dieser Ladungen treten elektrostatische Kräfte auf, die offenbar der weiteren Auflösung des Zinks entgegen wirken und alsbald einen so hohen Werth annehmen, dass der weiteren Auflösung des Zinks ein Ende bereitet wird. Bei der ungeheuren elektrostatischen Kapacität der Ionen sind die Mengen, deren es zur Ladung der Lösung bedarf, äusserst minimal (S. 6).

2) Die Lösungstension des Zinks sei kleiner, als der osmotische Druck der Zinkionen in der Lösung. Dann werden umgekehrt, getrieben von dem Ueberdrucke der Lösung, Zinkionen ausfallen und auf diese Weise das Metall positiv und die Lösung negativ laden, bis wiederum der elektrostatische Gegendruck dem Vorgange ein Ende macht. Es kommt also wiederum zur Ausbildung einer Potentialdifferenz, nur im entgegengesetzten Sinne.

Mit diesen Vorstellungen (Nernst) können wir uns ein einfaches Bild von der galvanischen Stromerzeugung in den Hydroelementen machen. Betrachten wir z. B. das Daniellelement, das nach dem Schema



$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

zusammengesetzt ist. Da metallisches Zink gelöste Kupfersalze auszufällen im Stande ist, so wissen wir zunächst, dass das Zink eine sehr viel grössere Lösungstension besitzt, als Kupfer. Es wird demgemäss das Zink bedeutend stärker negativ in Berührung mit Zinksulfat sich laden, als das Kupfer in Berührung mit Kupfersulfat. Die elektrostatischen Ladungen beider Metalle verhindern, wie wir oben gesehen haben, alsbald ein weiteres Auflösen oder Ausfällen des Metalles. Sobald wir aber Kupfer und Zink metallisch verbinden, so dass ein Ausgleich der verschiedenen Ladungen beider Metalle erfolgen kann, so wird das elektrische Gleichgewicht gestört. Die elektrostatische Ladung nämlich, die das Zink nach der Berührung mit Kupfer erhalten hat, ist nicht mehr gross genug, um die weitere Auflösung des Zinks zu verhindern und andrerseits ist das Kupfer nun so stark negativ geladen, dass Kupferionen aus der Lösung ausfallen müssen. Es wird also, so lange die beiden Metalle mit einander verbunden sind, das Zink Ionen in die Lösung entsenden und das Kupfer Ionen aus der Lösung aufnehmen, d. h. es wird ein Strom im Elemente vom Zink zum Kupfer und ausserhalb desselben vom Kupfer zum Zink fliessen. Da das Ausfällen von Kupferionen durch Konzentrationserhöhung der Kupferionen befördert, die Auflösung des Zinks aber durch Konzentrationserhöhung der Zinkionen verlangsamt wird, so muss die elektromotorische Kraft des Daniell-

elements wachsen, wenn man die Kupferlösung konzentrirt oder die Zinklösung verdünnt. Beides bestätigt die Erfahrung.

Für die Potentialdifferenz E zwischen einem Metalle, dessen Ionen n-werthig sind (bei Silber ist z. B. $n = 1$, bei Kupfer $n = 2$ u. s. w.), und einer Lösung, in welcher der osmotische Druck der Ionen des Metalls p beträgt, finden wir folgenden Ausdruck. Aendern wir den osmotischen Druck der Ionen um dp, so wird die damit verbundene Aenderung der elektromotorischen Kraft dE gleich dem Plus an Arbeit sein, die die Ionen bei dem Uebertritt von Metall zur Lösung zu leisten im Stande sind. Diese Arbeit beträgt nun aber nach den Gasgesetzen (I)

$$dE = -\frac{Vdp}{n},$$

worin V das Volumen, das 1 g-Ion des Metalls gelöst enthält, und $\frac{1}{n}$ die Menge g-Ionen bedeutet, die mit der elektrochemisch gemessenen Elektrizitätsmenge 1 behaftet sind.

Setzen wir nach (I)

$$pV = p_0(1 + \alpha t),$$

worin p_0 den osmotischen Druck einer Lösung bei 0° bedeutet, die im Liter 1 g-Molekül enthält, so wird

$$dE = -\frac{p_0(1 + \alpha t)}{n} \frac{dp}{p}$$

oder integrirt (log. nat. durch ln abgekürzt)

$$E = -\frac{p_0(1 + \alpha t)}{n} \ln p + \text{Const.}$$

Bezeichnen wir den osmotischen Druck der Ionen, bei welchen Metall und Elektrolyt keine Potentialdifferenz zeigen, mit P, welche Grösse also nach S. 10 die elektrolytische Lösungstension bezeichnet, so wird

$$E = \frac{p_0(1 + \alpha t)}{n} \ln \frac{P}{p}$$

oder in Volt berechnet und nach Einführung Brigg'scher Logarithmen

$$E = 0{,}0538 \log^{10} \frac{P}{p} \text{ bei } 0^0 \text{ und } 0{,}0574 \log^{10} \frac{P}{p} \text{ bei } 18^0.$$

IX. Anomale Potentialdifferenzen. Die soeben abgeleitete Formel zeigt, dass die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung von der Konzentration der Ionen des betreffenden Metalls abhängig ist, jedoch nicht sehr stark. Verringern wir z. B. die Konzentration der Zinkionen im Verhältniss 1 : 1000, so ändert sich die Potentialdifferenz nur um $3 \times \frac{0{,}057}{2} = 0{,}086$ Volt, also um einen

zwar merklichen, aber doch nur geringen Betrag. Allgemein kann man sagen, dass bei Konzentrationsänderungen innerhalb der üblichen Grenzen (etwa zwischen 0,1- bis 10prozentigen Lösungen) die Aenderungen der elektromotorischen Kraft verhältnissmässig geringfügig sind.

Ganz anders liegt die Sache, sobald man die Konzentration der Ionen ausserordentlich klein macht, was durch chemische Mittel ermöglicht wird. Betrachten wir z. B. eine Silberlösung, so können wir die Zahl der Silberionen dadurch ausserordentlich klein machen, dass wir letztere entweder mittelst eines geeigneten Salzes, z. B. Chlorkalium, ausfällen oder aber einen Stoff hinzufügen, der, wie Cyankalium, Silberionen zu addiren im Stande ist. Da in beiden Fällen die Zahl der Silberionen ausserordentlich klein gemacht wird, so muss die Potentialdifferenz des Silbers gegen die Lösung sehr stark geändert werden. Die Erfahrung bestätigt dies vollkommen, wie Ostwald 1893 gezeigt hat, der zuerst auf diese interessante Anwendung der im letzten Abschnitte abgeleiteten Formel aufmerksam gemacht hat.

Beseitigt man aus einer Kupfersulfatlösung durch reichlichen Zusatz von Cyankalium die Kupferionen, so erhält Kupfer gegen diese Lösung eine so starke Potentialdifferenz, dass es elektropositiv gegen Zink wird. Man bezeichnet diese Potentialdifferenzen als anomal, weil sie die übliche Spannungsreihe umstossen, obwohl sie, wie gesagt, aus der Theorie vorher zu sehen waren.

X. Elektroden zweiter Art. Man bezeichnet Elektroden eines Metalles, eingetaucht in eine Lösung, die Ionen des betreffenden Metalles enthält, als umkehrbare Elektroden erster Art, umkehrbar, weil je nach der Richtung des Stromes die Ionen des Metalles in die Lösung übertreten oder herausfallen, erster Art, weil diese Ionen positiv geladen sind. Als umkehrbare Elektroden zweiter Art bezeichnet man (Nernst 1889) gewisse Elektroden, bei denen negative Ionen die Rolle der positiven übernehmen. Solche Elektroden sind Metalle, die mit einem aus ihnen gebildeten unlöslichen Salze überschüttet und von der Lösung eines zweiten Salzes umgeben sind, das mit dem unlöslichen den basischen Bestandtheil gemeinsam besitzt, wie z. B. mit Kalomel überschüttetes Quecksilber. Wird letztere Elektrode mit der Lösung eines Chlorids umgeben, so treten je nach der Richtung der Elektrolyse Chlorionen aus dem Kalomel in die Lösung oder es schlagen sich Chlorionen auf dem Quecksilber nieder, um Kalomel zu bilden. Eine solche Elektrode verhält sich gerade so, als ob sie etwa aus metallisch leitendem Chlor gebildet wäre, und wir können daher auf sie ohne weiteres die Betrachtungen des Ab-

schnittes VIII übertragen, indem anstatt der Lösungstension positiver Ionen eine solche negativer Ionen tritt. Es gilt daher auch die daselbst abgeleitete Formel

$$E = 0{,}0574 \log^{10} \frac{p}{P} \text{ Volt bei } 18^{0},$$

worin P die elektrolytische Lösungstension der betreffenden Anionen bedeutet und wegen der entgegengesetzten Ladung ein Zeichenwechsel $\left(\log \frac{p}{P} \text{ anstatt } \log \frac{P}{p}\right)$ eintritt.

Elektrolytische Leitfähigkeit.

Ueber die Leitfähigkeit des reinen Wassers handelt eine Untersuchung von F. Kohlrausch und Heydweiller.[1] Aus früheren Untersuchungen von Kohlrausch ist bekannt, dass Wasser um so schlechter leitend wird, je sorgfältiger man es reinigt; aus dieser neueren Arbeit aber geht hervor, dass schliesslich ein Grenzwerth erreicht wird, der anscheinend nicht überschritten werden kann, d. h. dass das Wasser eine merkbare eigene Leitfähigkeit besitzt. Die Reinigungsmethode bestand in der Destillation im Vakuum. Ein U-förmiges Rohr, dessen einer Schenkel in ein grösseres Reservoir, dessen anderer Schenkel in ein kleineres Widerstandsgefäss endigte, wurde mit bereits möglichst gut gereinigtem Wasser beschickt und mit der Quecksilberpumpe hierauf längere Zeit ausgekocht. Durch gelindes Erwärmen des grösseren Gefässes wurde ein Bruchtheil des Wassers in das Widerstandsgefäss hinüberdestillirt und auf Leitfähigkeit untersucht.

Bei 18° beträgt die Leitfähigkeit des reinsten Wassers $0{,}0361 \times 10^{-10}$ (bezogen auf Quecksilber; diejenige gewöhnlichen guten destillirten Wassers beträgt ca. 2×10^{-10}); der Temperaturkoëffizient bei 18° beträgt 5,8 %, ist also bedeutend grösser als derjenige von Salzlösungen (2 bis 2,5 %) und derjenige des gewöhnlichen destillirten Wassers (etwa 2 %).

Diese merkwürdigen Ergebnisse sind um so interessanter, als sie nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation vorherzusehen waren. Aus der von Kohlrausch und Heydweiller gefundenen Leit-

---

1) Wied. Ann. **53**. 209.

fähigkeit lässt sich nämlich der Grad der elektrolytischen Dissociation des Wassers berechnen. Es ist die Leitfähigkeit

$$k = C_0(u + v) = 0{,}0361 \times 10^{-10},$$

worin u, die Beweglichkeit des Wasserstoffions, 290×10^{-7} und v, diejenige des Hydroxylions, 165×10^{-7} beträgt; daraus berechnet sich C_0, die Ionenkonzentration des reinen Wassers pro Liter,

$$C_0 = \frac{k}{u + v} = 0{,}80 \times 10^{-7}$$

bei 18°; bei 25° findet sie sich zu 1,07, d. h. in befriedigender Uebereinstimmung zu den S. 8 erwähnten, auf ganz anderen Wegen gefundenen.

Auch der überraschend grosse Temperaturkoëffizient des reinen Wassers wurde bereits von Arrhenius vorhergesagt und sogar quantitativ richtig berechnet. Da nämlich die Dissociation des Wassers in die Ionen mit grosser Wärmeabsorption verknüpft ist, so muss sie nach den Prinzipien der Thermodynamik durch Temperatursteigerung rasch anwachsen; und da obige Dissociationswärme gleich der Neutralisationswärme (mit entgegengesetztem Vorzeichen) zu setzen ist, so kann man thermodynamisch die Zunahme der Dissociation mit der Temperatur berechnen. Aus dieser Zunahme der Dissociation folgt zunächst eine solche der Leitfähigkeit; da sich hierüber noch die durch Abnahme der Ionenreibung bedingte Zunahme der Leitfähigkeit superponirt, so resultirt der thatsächlich beobachtete ungewöhnlich grosse Temperaturkoëffizient.

Ueber die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen sind folgende Untersuchungen zu erwähnen. Mac-Gregory[1] theilt folgende Zahlen mit, die grossentheils Salze des Kalciums, Strontiums und Bariums betreffen:

Leitvermögen beim Aequivalentgehalt m.

	$m =$														
	0,0001	0,0002	0,0006	0,001	0,006	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$^1/_2\,CaCl^2$	107,9	106,6	105,4	104,2	98,7	96,5	86,8	82,2	70,0	68,3	54,1	46,3	39,6	33,3	27,4
$^1/_2\,Ca(NO^3)^2$	109,4	108,5	106,1	105,0	99,2	96,3	85,3	79,4	63,4	53,6	40,9	31,5	24,6	18,9	14,1
$^1/_2\,Ca(C^2H^3O^2)^2$	72,6	70,9	69,3	68,4	63,7	61,6	51,9	46,6	31,9	23,7	14,9	9,04	—	—	—
$^1/_2\,SrCl^2$	112,5	110,9	108,2	106,9	101,0	98,7	88,1	84,9	70,8	63,9	54,1	46,2	—	—	—
$^1/_2\,Sr(NO^3)^2$	104,4	103,5	101,4	100,5	94,3	92,0	80,2	74,6	57,7	47,8	—	26,8	—	—	—
$^1/_2\,Sr(C^2H^3O^2)^2$	76,9	76,8	76,3	75,7	70,9	68,7	58,7	53,3	37,8	29,1	18,28	11,66	—	—	—
$^1/_2\,Ba(C^2H^3O^2)^2$	77,1	77,0	75,9	75,0	70,4	68,3	58,8	53,9	39,5	31,2	21,1	—	—	—	—
$^1/_2\,K^2C^2O^4$	117,2	114,9	114,6	113,7	108,0	105,5	93,9	88,4	75,1	68,8	—	—	—	—	—
$^1/_2\,CaSO^4$	107,9	—	102,5	97,7	80,5	72,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$AgC^2H^3O^2$	79,7	80,1	80,2	79,9	77,7	75,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) Wied. Ann. 51. 126.

Eine sehr umfangreiche Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen hat G. Bredig[1] angestellt, speziell zu dem Zwecke, um die Beweglichkeiten möglichst vieler Ionen zu ermitteln. Dabei haben sich folgende stöchiometrische Regelmässigkeiten ergeben.

Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Dabei gilt die Regel, dass namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden seien; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern annähernd gleich schnell. Der bekannte Parallelismus mit der inneren Reibung bestätigt sich hier.

Für zusammengesetzte Ionen ergab sich folgendes: Die Wanderungsgeschwindigkeit ist eine deutlich additive Eigenschaft, denn 1. isomere Ionen wandern gleich schnell (wenn sie einander analog sind). 2. Die gleiche Aenderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Aenderung der Wanderungsgeschwindigkeit *a* in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor, deren Betrag *da* aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit *a* konstant bleibt, sondern kleiner wird („konvergente Additivität"). Daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr komplizirter Ionen mit zunehmender Atomzahl einem gemeinsamen Grenzwerthe zu, der für einwerthige Anionen und Kationen ungefähr bei 17 bis 20 reziproken Siemens-Einheiten liegt. Die jedenfalls komplizirte Form dieser konvergent-additiven Funktion konnte nicht ermittelt werden, doch kann man wenigstens qualitativ die Reihenfolge analoger Veränderungen bestimmen. In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Werthigkeit verlangsamt: die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch die Methyl-, die Amido- oder Nitro-Gruppe, der Ersatz von Stickstoff durch Phosphor, Arsen, Antimon in der angegebenen Reihenfolge, der Ersatz von Schwefel durch Selen oder Tellur, der Ersatz von NH_3 durch H_2O, der Ersatz von $(CN)_6$ durch $(C_2O_4)_3$, der Uebergang der Amine in Carbonsäuren, in Alkylschwefelsäuren und in Sulfosäuren, der Uebergang der Alkylschwefelsäuren und Sulfosäuren in Carbonsäuren, der Uebergang einer Carbonsäure in ein Cyanamid, der Uebergang einer Dicarbonsäure in eine Monocarbonsäure, der Uebergang eines

1) Zeitschr. physik. Chemie **13**. 191.

Monamins in ein Diamin etc. Substituirt man ein Element der Reihenfolge nach durch verschiedene analoge Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der so entstandenen analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge, wie die zugehörigen Aequivalentgewichte. Dagegen beschleunigt der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel. Die Natur der zusammensetzenden Elemente hat einen (additiven) Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der zwar oft nur bei einfachen zusammengesetzten Ionen deutlich ist (Ostwald), oft aber selbst bei 30 bis 40 Atomen noch recht merklich bleibt. Im Allgemeinen wandern zusammengesetztere Ionen meist langsamer als einfachere. Daher wandert auch das polymere Ion langsamer als das einfache

Doch lagern sich (und dies ist das wesentlich neue Ergebniss der vorliegenden Arbeit) über das additive Schema oft recht erhebliche konstitutive Einflüsse, denn: Metamere Ionen wandern sehr oft nicht gleich schnell in Folge konstitutiver Verschiedenheiten und zwar wächst im Allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit bei den organischen Kationen trotz gleicher Zusammensetzung mit steigender Symmetrie, speziell mit ansteigender Anzahl der CN.-Bindungen. Bei metameren organischen Anionen sind bisher nur einige sehr geringe Unterschiede zur Beobachtung gelangt, und zwar scheinen solche auch nur bei Sauerstoffmetamerionen vorzukommen.

Es wird die Additivität häufig und besonders bei Kationen gestört durch die entgegengesetzten Einflüsse einer Konstitutionsverschiedenheit, z. B. einer Symmetrieveränderung oder eines Wechsels in der Anzahl der CN.-Bindungen oder eines Sauerstoff- oder Schwefeleintritts. Es kann diese konstitutive Verschiebung nicht nur eine sonstige additive Aenderung (z. B. Abnahme der Geschwindigkeit durch CH_2-Zuwachs) aufheben, sondern den Sinn der letzteren sogar durch Ueberkompensation direkt umkehren und z. B. eine Beschleunigung bei Substitution etc. bewirken, wo gewöhnlich bei gleichbleibender Konstitution (gleicher Anzahl der NC.-Bindungen etc.) eine Verlangsamung eintritt.

Eine zweite Untersuchung desselben Autors[1] handelt über die Affinitätsgrössen der Basen. Die Bestimmung erfolgte mittelst der elektrischen Leitfähigkeit; die Basen folgen ebenso wie die Säuren der von Ostwald abgeleiteten Dissociationsformel. Bei sehr schwachen Basen (Anilin, Pyridin u. dgl.), die zu schlecht leiten, als dass sie

1) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 289.

direkt gemessen werden können, kann man die Affinitätsgrösse indirekt aus der Grösse der hydrolytischen Dissociation ihrer Chlorhydride erschliessen, welch letztere ebenfalls aus der Leitfähigkeit berechnet werden kann. Aus seinem Beobachtungsmaterial leitet Verfasser folgende allgemeine Regeln ab:

1. Bei den aliphatischen Aminen sind im allgemeinen die quartären Basen (mit Ausnahme des Betaïns) bereits nahezu im Maximum der elektrolytischen Dissociation, also auch der Affinitätsgrösse. Mittelstark sind die sekundären Basen, schwächer als diese stets die primären und tertiären aliphatischen Amine. — 2. Phosphonium-, Arsenium-, Stibonium-, Sulfinium-, Tellurinium-Basen sind ebenfalls äusserst stark, äusserst schwach dagegen Zinn- und Quecksilberbasen. — 3. Die untersuchten aliphatischen Diamine sind auffallenderweise um so schwächer, je „näher“ sich die beiden Amidogruppen stehen. Dieser Umstand wurde als der Beweis für die Existenz auch der (negativirenden) zweiten Ammoniumhydroxydgruppe ($NH_3 \cdot OH$) betrachtet. — 4. Bei Isomeren und Metameren wurden, wie bei den Säuren, oft enorme Einflüsse der Konstitution festgestellt (z. B. für Benzylamin — Toluidine, Butylamine — Tetramethylammoniumhydroxyd). — 5. Für die basischen Chlorhydride der Diamine wurde sowohl durch die Leitfähigkeit des basischen Salzes, als durch die Hydrolyse des Dichlorhydrides der Satz Ostwald's bestätigt, dass die basischen Eigenschaften der Monosalze mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen, resp. der beiden elektrischen Ladungen von einander zunehmen.

Die Frage nach einer Anomalie des Leitvermögens bei 4°, die dem Dichtemaximum des Wassers entsprechen würde, wurde von C. Déguisne[1] an den Nitraten von Kalium, Strontium und Barium geprüft. Die von Lussana früher aufgestellte Behauptung, wonach der Temperaturkoëffizient bei 4° ein Maximum besitzen soll, konnte Verfasser nicht bestätigen. — In einer Erwiderung hiergegen bemerkt jedoch Lussana[2], dass die Zahlen von Déguisne doch für eine Anomalie sprächen.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit organischer Säuren in verdünnter wässeriger Lösung hat J. Fanjung[3] Untersuchungen angestellt. Die Leitfähigkeit stieg bei einer Drucksteigerung bis zu 260 Atmosphären bei den verschiedenen

1) Wied. Ann. **52.** 604.
2) Il Nuovo Cimento **36.** 41.
3) Zeitschrift physik. Chem. **14.** 673.

Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Benzosäure u. s. w.) um 6—9%, während sie bei Salzsäure und Salzlösungen nur gegen 2% beträgt. Es erklärt sich dies daraus, dass bei den schwach dissociirten organischen Säuren der Dissociationszustand und somit die Zahl der leitenden Ionen merklich vergrössert wird, während sie bei stark dissociirten Stoffen, wie Salzsäure oder Salze, eine merkliche Vermehrung nicht erfahren kann und demgemäss die beobachtete geringe Zunahme der Leitfähigkeit durch Abnahme der Reibung der Ionen zu erklären ist. Da die Volumänderungen, die mit der Dissociation der organischen Säuren verbunden sind, bekannt sind, so lässt sich thermodynamisch der Einfluss des Druckes berechnen. Es gelang dem Verfasser auf diese Weise, die beobachteten Druckänderungen in Uebereinstimmung mit der Erfahrung numerisch zu berechnen und so die Richtigkeit seiner Auffassung sicher zu beweisen.

Einige Versuche über die Aenderung der Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung durch Zusatz kleiner Mengen eines Nichtleiters (Alkohol, Aceton) hat N. Strindberg[1] angestellt, die entgegen den Resultaten von Holland[2] die von Arrhenius[3] früher gegebenen Zahlen bestätigen.

Von J. M. Lovén[4] wurden die Leitfähigkeiten einiger schwefelhaltiger Substitutionsderivate von der Essigsäure und Propionssäure gemessen und die Verdünnungskonstanten berechnet.

Fügt man zu einem Elektrolyten einen zweiten, der mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, so findet eine gegenseitige Beeinflussung der elektrolytischen Dissociation und demgemäss auch eine solche der elektrischen Leitfähigkeit statt, die sich aus der Theorie der Dissociation vorher berechnen lässt. Von A. J. Wakemann[5] wurde im Anschlusse an ältere Versuche von Arrhenius die Theorie in der Weise geprüft, dass Gemische von Essigsäure und einer fremden Säure bei verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit untersucht wurden. Als Beispiel sei folgende Beobachtungsreihe mitgetheilt, in welcher v das Volumen der Lösung in Litern, in welchem ein Grammmolekül des Gemisches gelöst ist, μ die molekulare Leitfähigkeit und K den Werth der Verdünnungskonstante, berechnet nach der Ostwald'schen Formel (S. 7), bedeutet:

---

1) Zeitschr. physik. Chem. **14.** 161.
2) Wied. Ann. **50.** 261.
3) Zeitschr. physik. Chem. **9.** 487.
4) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 550.
5) Zeitschr. physik. Chem. **15.** 159.

v	μ		100 K	
	beob.	ber.	beob.	ber.
6,83	5,51	5,56	0,00367	0,00374
12,36	7,34	7,35	0,00327	0,00329
25,3	9,81	9,73	0,00295	0,00292
50,6	13,07	12,99	0,00264	0,00261
101,2	17,61	17,42	0,00243	0,00237
202,4	23,89	23,58	0,00228	0,00222
404,8	32,60	32,07	0,00218	0,00210
809,6	44,66	43,44	0,00212	0,00200

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist befriedigend; wie man sieht, ist für Gemische der Werth von K merklich mit der Konzentration variabel, ebenfalls in voller Uebereinstimmung mit der Theorie, welche diese Abhängigkeit quantitativ zu berechnen gestattet.

Eine Reihe von Messungen sind mit andern als wässerigen Lösungen angestellt, worüber im Folgenden berichtet wird.

Die elektrische Leitfähigkeit von in Aethyl- und Methylalkohol gelösten Salzen hat B. Völlmer[1] bestimmt, wobei er sich der Kohlrausch'schen Methode bediente, aber, um ein besseres Telephonminimum zu erzielen, bei Messung sehr grosser Widerstände anstatt von Drahtrollen auf Glas aufgetragene Graphitwiderstände benutzte, die mit Drahtwiderständen verglichen wurden.

Die gefundenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle enthalten, in der m die molekulare Konzentration (g-Molekel pro Liter) und λ das auf Quecksilber bezogene molekulare Leitungsvermögen bei einer Temperatur von 18° bedeutet. (Vgl. Tab. auf Seite 21.)

Die beobachteten Werthe der Leitfähigkeit liessen sich durch die empirische Formel

$$\lambda = \frac{a}{1 + bm^{1/3} + cm^{2/3}}$$

ziemlich gut darstellen; auf diese Weise berechnete Völlmer die in der Tabelle neben $m = 0$ verzeichneten Endwerthe für unendliche Verdünnung, die mit dem Werth von a in obiger Formel identisch sind und hohes theoretisches Interesse besitzen. Diese Endwerthe sind nämlich für Lösungen von Methylalkohol ca. 0,73-, für solche von Aethylalkohol ca. 0,34 mal so gross wie für Wasser; im gleichen

1) Wied. Ann. **52.** 328.

Aethylalkohol.

$KC_2H_3O_2$		$NaC_2H_3O_2$		KJ	
$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$
878	82,76	942	62	370,9	224,7
88,8	171,8	96,1	157,5	37,09	322,5
8,92	269,8	9,78	230,5	3,709	431,2
2,838	292,5	3,12	247,3	1,173	452
0,9036	303,0	0,996	255,1	0,3648	458,5
0,2825	308	[0	261]	[0	460]
[0	309]				

NaJ		$LiCl$		$NaCl$	
$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$
1152	179,5	1689	101,4	29,3	278
364,2	219,8	165,3	191,8	2,93	331,8
35,65	305,2	16,53	265	0,927	343,7
3,565	359,0	5,23	288,8	0,293	350
1,127	371,6	1,647	298,3	[0	359]
0,3565	376	0,5194	304		
[0	394]	[0	321]		

$AgNO_3$		$\frac{1}{2} CaCl_2$		$\frac{1}{2} CaN_2O_6$	
$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$
250	136,3	1412	28,3	1090	16,74
25,0	246,3	140,8	66,7	306,4	27,8
2,50	327,6	14,03	119,2	30,64	67,8
0,7733	343,6	4,436	141,7	3,064	129,2
0,2445	350	1,400	170,1	0,969	153,2
0,0773	353	0,4417	201	0,3064	175
[0	354]			0,0969	214,4

Methylalkohol.

$KC_2H_3O_2$		$NaC_2H_3O_2$		KJ	
$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$
406,4	460,7	393,3	420,6	177	706,2
40,64	621,6	39,33	576,4	17,6	828
12,86	664	12,44	615,4	5,565	854,8
4,064	691	3,933	635,6	1,76	868,3
1,286	706,7	1,244	647,3	0,5565	875
[0	732]	[0	672]	[0	896]

NaJ		$LiCl$	
$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$	$m \cdot 10^4$	$\lambda \cdot 10^8$
245	638,3	852	401,4
24,5	759,5	85,2	575,4
7,75	792,4	26,9	621
2,45	823	8,52	652,6
0,775	834	2,69	677
[0	858]	0,852	687
		[0	701]

Verhältniss scheint also die Ionenreibung in diesen Lösungsmitteln kleiner zu sein als in reinem Wasser. Das Verdünnungsgesetz von Ostwald erwies sich für diese Lösungen nicht zutreffend.

Im Anschluss hieran sei eine für die Theorie der Lösungen sehr bemerkenswerthe Untersuchung von W. Kawalki[1]: „Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol", erwähnt; es ergab sich, dass die Diffusionskoëffizienten einer Anzahl Elektrolyte in absolutem Aethylalkohol ca. 0,34 mal so gross sind wie in Wasser. Dieser Befund steht in bester Uebereinstimmung mit den oben besprochenen Resultaten Völlmer's, der für die Leitfähigkeiten dieser Elektrolyte bei sehr grosser Verdünnung das gleiche Verhältniss fand. Wenn die Ionenreibung wirklich durch Ersatz des Wassers durch Aethylalkohol in obigem Verhältniss verkleinert wird, so muss sich dies sowohl an der Leitfähigkeit wie an der Diffusionsfähigkeit in gleicher Weise zeigen, und da der Versuch dies in der That ergiebt, so dürfte an der Richtigkeit dieser bemerkenswerthen Thatsache nicht zu zweifeln sein.

Wenn die Ionenbeweglichkeiten durch Ersatz von Wasser durch Aethylalkohol in gleicher Weise geändert werden, so muss die durch das Verhältniss von Ionenbeweglichkeiten bestimmte Ueberführungszahl hierdurch keine Aenderung erfahren. Dieser Schluss findet sich gut bestätigt durch eine Untersuchung von Campetti über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Beweglichkeit der Ionen.[2] Campetti giebt für die Ueberführungszahlen des Anions folgende Werthe:

Salz	Wasser		Aethylalkohol	Methylalkohol
	I	II		
LiCl . . .	0,705	0,70	0,71	0,64
$AgNO_3$ . .	0,518	0,527	0,51	0,47

Für Wasser sind unter I die von Campetti, unter II die von früheren Beobachtern (Loeb und Nernst, Bein) gefundenen Zahlen verzeichnet. Die Differenzen zwischen Wasser und Aethylalkohol sind also in der That überaus klein. Merklichen Einfluss scheint hingegen Methylalkohol auf die Ueberführungszahlen auszuüben.

Das Ergebniss dieser drei Arbeiten führt uns also in der Erforschung der alkoholischen Lösungen insofern ein gutes Stück vor-

1) Wied. Ann. **52.** 300.

2) Nuovo Cimento [3] **35.** 225.

wärts, als hiernach die für wässerige Lösungen bisher benutzten Prinzipien ohne Weiteres auf jene zu übertragen sind.

Die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl organischer Säuren in möglichst gut gereinigtem Alkohol hat Wildermann[1] untersucht; es zeigte sich, dass das Verdünnungsgesetz (S. 7) hier nicht zutreffend ist. β-Resorcylsäure, die in Wasser gelöst gut leitet, besitzt in Alkohol nur sehr geringe Leitfähigkeit; bei den andern untersuchten Säuren ist die Reihenfolge der Leitfähigkeit in alkoholischen Lösungen wenigstens annähernd die gleiche wie in wässeriger Lösung. — In einer hieran sich anschliessenden Untersuchung[2] theilt der gleiche Autor eine nach seiner Angabe nicht unzweckmässige Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schlecht leitender Lösungen mit, die im wesentlichen eine Modifikation der Ohm'schen Substitutionsmethode ist. Wie Kohlrausch[3] in einer Bemerkung hierzu betont, dürfte bei schlecht leitenden Flüssigkeiten die Brückenmethode unter Anwendung eines konstanten Stromes stets vorzuziehen sein. Ausserdem bemerkt Kohlrausch dass Wildermann eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle, nämlich die elektrostatische Kapazität der Widerstandsrollen und der Flüssigkeitszellen, unberücksichtigt gelassen hat.

Ebenfalls über die Leitfähigkeit organischer Säuren in Alkoholen handelt eine Untersuchung von E. Schall,[4] und zwar wurden Methyl-, Aethyl- und Isolutylalkohol verwandt. Es ergab sich, dass keineswegs durch Ersetzung des Wassers als Lösungsmittels durch Alkohole die Leitfähigkeit in gleicher Weise geändert wird; so leitet Oxalsäure in Wasser gelöst besser als Pikrinsäure, während in alkoholischer Lösung das Verhältniss sich umkehrt. Es ist mit dem Verfasser zu hoffen, dass auf diesem Gebiet noch eine Reihe weiterer interessanter Beobachtungen sich ergeben werden.

Ueber das elektrische Leitungsvermögen der zusammengesetzten Ester handelt eine Arbeit von A. Bartoli.[5] Die Leitungsfähigkeit nimmt ab sowohl mit dem Molekulargewichte des Säureradikals, wie des Alkoholradikals, und im gleichen Sinne ändert sich der Temperaturkoëffizient; letzterer ist ziemlich gross bei Estern wie Amylvalerat, Amylbutyrat, aber ziemlich klein bei Methylformiat, Methylacetat und Aethylformiat.

---

1) Zeitschr. physik. Chem. **14.** 231.
2) ib. **14.** 247.
3) ib. **15.** 126.
4) ib. **14.** 701.
5) Gaz. chim. **24.** II 156.

Die elektrische Leitfähigkeit möglichst reiner Ameisensäure wurde von W. Ssaposchnikoff[1] untersucht. Die Leitungsfähigkeit nahm um so stärker ab, je mehr man die Säure reinigte.

Im Anschluss an eine Untersuchung von Hemptinne[2] theilt F. Braun[3] einige Versuche über continuirliche Elektrizitätsleitung von Gasen mit. Bei sehr starker Erhitzung (bis auf 1000—1200°) zeigten sich einige Dämpfe wie die des Salmiaks, Kadmiumjodids, Jods u. s. w. schwachleitend; hingegen waren bei gewöhnlicher Temperatur Gase, auch im Momente chemischer Reaktion, wie Chlorknallgas, Luft- und Stickoxyd, absolut nichtleitend. Diese Resultate stehen in Uebereinstimmung mit denen Hemptinne's.

Bezüglich des Entstehens elektrischer Ladungen in Folge chemischer Prozesse macht Verfasser folgende Bemerkung. Am wahrscheinlichsten sei die Annahme, dass Elektrizität direkt entstehen, nicht bloss vorhandene sich scheiden kann. Wenn z. B. Chlor und Wasserstoff zusammenkommen, so können beide zuerst ohne alle Elektrizität gewesen sein; erst ihr Kontakt bewirkt, dass die eine Substanz —, die andere + elektrisch wird. Diese Elektrisirung soll wieder verschwinden, sobald der Kontakt aufhört. Verfasser bemerkt übrigens selber, dass diese Auffassung eigentlich nichts von den üblichen Annahmen prinzipiell Verschiedenes enthält, ausser dass sie es überflüssig macht, im unelektrischen Chlor oder Wasserstoff die Moleküle bereits polar geladen anzusehen.

Letzteres ist aber wichtig und Referent möchte bei dieser Gelegenheit betonen, dass bisher noch nirgends der allergeringste experimentelle Anhalt gegeben wurde, negativ geladene Wasserstoffionen oder positiv geladene Chlorionen anzunehmen. Diejenigen, die sich über diesen Punkt mit Vorliebe in Spekulationen ergehen, sollten obendrein bedenken, dass die Thatsachen der Chemie solche Annahmen geradezu als ungeheuerlich erscheinen lassen!

Ueber das elektrostatische Feld der Ionen.

Aus der Hypothese der elektrolytischen Dissociation ergiebt sich eine Reihe Folgerungen, die durch die Erwägung des Umstandes veranlasst wurden, dass die Ionen alle Eigenschaften der gewöhn-

1) Journal d. russischen physik. chem. Gesellschaft. Band 25. 626; Chem. Centralblatt 1894. I 618.

2) Zeitschrift physik. Chem. 12. 244 (1893).

3) ib. 13. 155.

lichen (elektrisch neutralen) Moleküle besitzen, dass sich aber darüber gewisse Eigenschaften superponiren, die durch die elektrische Ladung der Ionen bedingt sind. Die Betrachtung der Kräfte, die durch eine Bewegung der Ionen hervorgerufen werden, führte, wie in der Einleitung (S. 8) auseinandergesetzt, zu einer Theorie der galvanischen Stromerzeugung; in den beiden nachfolgend referirten Arbeiten wurde der Versuch gemacht, das elektrostatische Feld der Ionen näherer Betrachtung zu unterwerfen.

Ueber Elektrostriktion durch freie Ionen handelt eine Notiz von P. Drude und W. Nernst.[1] Wenn eine Flüssigkeit elektrisirt wird, so muss sie sich, wie sich thermodynamisch nachweisen lässt, in Folge der dielektrischen Polarisation kontrahiren (Elektrostriktion), vorausgesetzt, dass ihre Dielektrizitätskonstante durch Konstraktion zunimmt; letzteres dürfte bei allen Flüssigkeiten zutreffen. Im Sinne der elektrolytischen Dissociation muss nun aber eine Salzlösung dielektrisch polarisirt sein, weil auf den Ionen freie Elektrizität sich befindet; es muss also mit der elektrolytischen Dissociation eine Kontraktion verbunden sein, die von der durch das elektrische Feld der Ionen erzeugten Elektrostriktion herrührt.

Verfasser entwickeln die Formeln, welche die Grösse dieser Kontraktion angeben; dabei stellt sich heraus, dass dafür der absolute Betrag und das Potential der auf jedem einzelnen Ion vorhandenen freien Elektrizität maassgebend ist. Beide Grössen sind aber zur Zeit unbekannt, so dass die Rechnung nicht durchzuführen ist. Wohl aber zeigt sich allgemein aus den Dichtebestimmungen verdünnter Salzlösungen, dass thatsächlich das nach den bekannten Regeln berechnete Molekularvolum gelöster Elektrolyte mit fortschreitender Dissociation abnimmt und in einigen Fällen sogar negativ wird; es liegt im Sinne obiger Theorie nahe, dies Verhalten dahin zu deuten, dass bei der elektrolytischen Dissociation allgemein ein Moment wirksam ist, das die Dichte des Lösungsmittels (Wasser) zu verkleinern sucht und auf die Elektrostriktion durch die freien Ionen zurückzuführen ist. Indem Verfasser die Annahme machen, dass das Volumen des nicht dissociirten Moleküls gleich der Summe der Volumina der Ionen ist, eine jedenfalls annähernd zutreffende Voraussetzung, berechnen sie die Elektrostriktion in einer Anzahl Fälle; sie ergiebt sich bei binären einwerthigen Elektrolyten ungefähr gleich gross (8—11 ccm pro Grammmolekül); Verfasser berechnen daraus, dass das mittlere elektrische Feld der Ionen mehr als 20000 Volt betragen muss.

1) Zeitschrift physik. Chem. 15. 79.

Offenbar spielen die elektrostatischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyts eine entscheidende Rolle bei der elektrolytischen Dissociation überhaupt; es wirken jene Kräfte natürlich dahin, dass eine Vereinigung zum elektrisch neutralen Molekül stattfindet. Man muss annehmen, wie Nernst[1] ausgeführt hat, dass anderweitige Kräfte, deren Natur uns noch unbekannt ist, auf Trennung hinarbeiten und dass aus der Konkurrenz dieser nach entgegengesetzten Richtungen wirkenden Kräfte das Dissociationsgleichgewicht entsteht. Schwächt man also die elektrostatischen Kräfte, so muss die elektrolytische Dissociation zunehmen; nun lehrt bekanntlich die Elektrostatik, dass zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich um so schwächer anziehen, je grösser die Elektrizitätskonstante des Mediums ist, in dem sie sich befinden, und daraus folgt, dass ceteris paribus die elektrolytische Dissociation um so stärker sein muss, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in dem die Ionen sich befinden. Folgende Zusammenstellung zeigt die Bestätigung obiger Vermuthung:

Medium	Dielektrizitäts-konstante	Elektrol. Dissociation
Gasraum	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnl. Temperatur.
Benzol	2,3	Aeusserst geringes, aber sicher nachweisbares Leitungsvermögen weist auf spurenweise Dissociation hin.
Aether	4,1	Merkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte.
Alkohol	25	Ziemlich starke Dissociation.
Wasser	80	Sehr starke Dissociation.

Diese und eine Reihe weiterer Beispiele setzen einen deutlichen Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissociation gelöster Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ausser Zweifel; doch betont Verfasser, dass ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse sich sicher vorhersehen lassen.

Es sei noch bemerkt, dass in der Thermodynamik der Ionen die durch Elektrisirung des Lösungsmittels verursachten Energieänderungen bisher unberücksichtigt geblieben sind, was sicherlich merkliche Fehler verursacht. — Im Anschluss an obige Arbeiten sei hier eine Untersuchung über die Dielektrizitätskonstanten einiger organischer Verbindungen von H. Jahn und G. Möller[2] besprochen;

1) Zeitschr. phys. Chem. **13.** 531.
2) Zeitschr. phys. Chem. **13.** 385.

es wurden für eine Reihe reiner Substanzen (Amylchlorid, Aethylenbromid, Brombenzol, Anilin, Essigsäure, Buttersäure u. s. w.) sowie auch für einige Gemische aus diesen Substanzen die Dielektrizitätskonstanten nach der elektrometrischen Methode bestimmt und daraus die dispersionsfreie Molekularrefraktion berechnet, indem die Dielektrizitätskonstante im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie gleich dem Quadrate des Brechungskoëffizienten für sehr lange Wellen gesetzt wurde. Gleichzeitig wurde die Molekularrefraktion der untersuchten Substanzen für die rothe Wasserstofflinie ermittelt. Es ergab sich, dass einzelne isomere Chloride wohl für die Wasserstofflinie, nicht aber für sehr lange Wellen gleiche Molekularrefraktion besitzen. Das Umgekehrte findet sich beim Vergleich der Chlor- und Bromverbindungen desselben einwerthigen Radikals. Die von den Verfassern erhaltenen Resultate bestätigen die früher (1892) von Landolt und Jahn gefundene Thatsache, wonach die aus der Dielektrizitätskonstante gefundene Molekularrefraktion viel ausgesprochener konstitutiven Charakters ist, als die aus dem Brechungsvermögen berechnete Molekularrefraktion.

Was die Gemische anlangt, so war für die Lösungen der Alkohole in Xylol bei höheren Konzentrationen das beobachtete dielektrische Brechungsvermögen grösser, als das nach der einfachen Mischungsregel aus dem Verhalten der Komponenten in reinem Zustande berechnete; bei verdünnten Lösungen wurde die Uebereinstimmung besser. Für Lösungen von Amylchlorid in Xylol zeigten sich Differenzen im ähnlichen Sinne.

Theorie der galvanischen Stromerzeugung.

Die thermochemischen Vorgänge im Bleiakkumulator hat F. Streintz[1] einer näheren Betrachtung unterworfen. Im Bleiakkumulator sind nach Streintz folgende Prozesse zu unterscheiden: In der ersten Phase wird Wasser nach der Gleichung:



$$H_2O = H_2 + O - 68400 \text{ cal.}$$

zerlegt. Der Sauerstoff oxydirt die negative Platte, der Wasserstoff reduzirt die positive, so dass sich ergiebt:



$$Pb + O = PbO + 50300; \quad PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O + a.$$

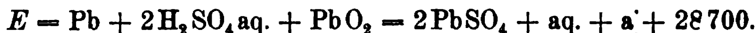
Da die Metalloxyde neben freier Säure nicht bestehen können, so tritt in der dritten Phase Sulfatbildung ein:



$$PbO + H_2SO_4 \text{ aq.} = PbSO_4 + \text{aq.} + 23400,$$

1) Monatshefte für Chemie **15.** 285.

welche Gleichung für beide Elektroden gilt. Durch Addition dieser Formeln findet man für die chemische Energie E des Akkumulators:



$$E = Pb + 2H_2SO_4 aq. + PbO_2 = 2PbSO_4 + aq. + a + 28700.$$

Um die unbekannte Wärmetönung a zu bestimmen, musste Bleisuperoxyd in irgend eine thermochemische untersuchte Verbindung übergeführt werden. Verfasser fand hierzu die Auflösung dieser Substanz in einem Gemische von Salzsäure und schwefliger Säure geeignet, die zu dem Werthe:



$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4 + 84400$$

führte. Für die chemische Energie des Akkumulators folgt so:



$$E = PbO_2 + 2H_2SO_4 aq. + Pb = 2PbSO_4 + aq. + 87000.$$

Berechnet man hieraus die elektromotorische Kraft, so findet man:

$$E = 1{,}885 \text{ Volt},$$

was dem für kleine Konzentration von Schwefelsäure gefundenen Werthe nahe kommt (1,900); dies Zusammentreffen spricht dafür, dass thatsächlich die Prozesse im Sekundärelemente wenigstens überwiegend in der oben angegebenen Weise verlaufen.

Der gleiche Autor[1] hat die **Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Daniellelements vom Gehalt seiner Lösungen** ($ZnSO_4$ u. $CuSO_4$) näher untersucht, um eine von Nernst[2] hierfür gegebene Formel (vgl. S. 12) zu prüfen. Dieselbe lautet:

$$E = \frac{p_0}{2}\left(\ln\frac{P_1 p_2}{P_2 p_1} + \frac{u-v}{u+v}\ln\frac{p_1}{p_2}\right) + \varepsilon;$$

darin bedeuten P_1 und P_2 die elektrolytischen Lösungstensionen des Zinks und Kupfers, p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der Zink- und Kupferionen, u und v die beiden Salzlösungen gemeinsame Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und Anions (diejenige des Zinks und Kupfers sind sehr nahe gleich), p_0 die elektrolytische Gaskonstante und ε eine etwaige bei der Berührung der beiden Metalle sich ausbildende Potentialdifferenz.

Bezeichnet man die molekularen Konzentrationen der beiden Lösungen mit m und n und setzt die osmotischen Drucke p_1 und p_2 diesen Konzentrationen proportional, so kann man vorstehende Formel auf die Gestalt bringen:

$$E = A - B \log^{10}\frac{m}{n};$$

1) Wiener Acad. Ber. **103.** Jan. 1894.

2) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 179 (1889).

diese Formel stimmt in der That mit der Erfahrung überein, wenn man darin

$$A = 1{,}1139 \text{ Volt und } B = 0{,}0177 \text{ Volt}$$

einsetzt. Die Zahlen beziehen sich auf Zimmertemperatur. Insbesondere hängt im Sinne obiger Formel die elektromotorische Kraft des Daniellelementes nur von dem Verhältniss der Konzentration $\left(\frac{m}{n}\right)$, nicht von dem absoluten Betrage der einzelnen Konzentrationen ab.

Als Beispiel der guten Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und nach obiger Formel berechneten Zahlen diene folgende Tabelle:

	E beob.	E ber.	Differenz
$\frac{m}{n} =$ 1	1.1136	1.1139 Volt	— 0.0003
2	1.1061	1.1086 „	— 0.0025
8	1.0982	1.0979 „	+ 0.0003
32	1.0917	1.0873 „	+ 0.0044
$^1/_2$	1.1193	1.1192 „	+ 0.0001
$^1/_8$	1.1260	1.1299 „	— 0.0039
$^1/_{32}$	1.1425	1.1405 „	+ 0.0020

Eine Prüfung der sog. osmotischen Theorie der Volta'schen Kette (S. 8) bezweckt eine umfangreiche Arbeit Goodwin's.[1] In einer grösseren historischen Einleitung giebt Verfasser eine eingehende Darstellung der Entwickelung obiger Theorie und geht hierauf hauptsächlich zur Betrachtung der von Nernst als „Elektroden zweiter Art" bezeichneten Pole eines galvanischen Elementes über.

Goodwin macht auf Anregung Ostwald's den Versuch, die Elektroden „zweiter Art" (S. 13) auf solche „erster Art" zurückzuführen. Betrachten wir z. B. eine von einer Lösung von Kupfersulfat umspülte Kupferelektrode, so wird die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Lösung ausschliesslich (im Sinne der neueren Anschauungen) durch die Konzentration der Kupferionen in der Lösung bedingt und zwar nach der Formel

$$E = 0{,}0574 \log \frac{P}{p},$$

worin p den osmotischen Druck der Kupferionen bedeutet. Bei einer Elektrode zweiter Art, als deren Repräsentanten wir etwa eine mit Kalomel (HgCl) überschüttete Quecksilberelektrode betrachten wollen, die von einer Lösung von Chlorkalium in Wasser bespült wird, soll

1) Studien zur Volta'schen Kette. Zeitschr. physik. Chem. **13.** 577.

nun nach Goodwin in analoger Weise die Konzentration der Quecksilberionen in der Lösung die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall bedingen. Diese Konzentration ist offenbar sehr gering, weil Kalomel ja bekanntlich nur äusserst schwer löslich ist; da ja aber nicht nur kein Grund vorliegt, die Gültigkeit der obenstehenden Formeln auch bei sehr kleinen Konzentrationen, also auch bei sehr kleinen Werthen von p anzunehmen, im Gegentheil die Lösungstheorie gerade für sehr verdünnte Lösungen am besten zu stimmen pflegt, so dürfte die obige Annahme gar nichts Bedenkliches bieten.

Um letztere experimentell zu prüfen, muss man p zu berechnen suchen, und dies ermöglicht sich in sehr einfacher Weise, wenn man die von Nernst[1] aufgestellte Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung der Salze zu Hülfe nimmt. Wenn wir ein schwerlösliches Salz (z. B. einen binären Elektrolyten) mit Wasser oder einer beliebigen Lösung behandeln, so geht von dem Salze so viel in Lösung, bis das Produkt seiner beiden Ionen einen bei gegebener Temperatur ganz bestimmten Werth erlangt hat. Behandeln wir also z. B. Kalomel einmal mit Wasser, wobei die Löslichkeit c_0 sei, ein zweites Mal mit einer Lösung von Chlorkalium, wobei die Löslichkeit c betragen möge, so wird

$$c_0^2 = c\,(c + m),$$

wenn m die Menge der Chlorionen bezeichnet, die in der Lösung von Chlorkalium enthalten sind; hieraus finden wir für c, d. h. die gesuchte Löslichkeit des Kalomels in der Chlorkaliumlösung

$$c = {}^1/_2\,(\sqrt{m^2 + 4\,c_0^2} - m).$$

Beachten wir nun aber, dass m im Vergleich zu c ausserordentlich gross ist, dass wir daher letztere Grösse im Vergleich zur ersteren berechnen können, so wird einfach

$$c = \frac{c_0^2}{m},$$

d. h. c und somit auch der osmotische Druck p der Hg-Ionen ist der Konzentration der Chlorionen umgekehrt proportional. Hieraus folgt sofort, dass für die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Lösung der Ausdruck gilt

$$E = 0{,}0574 \log \frac{m}{C},$$

worin C eine Konstante ist. Dieser Ausdruck stimmt mit dem von Nernst auf Grund allgemeinerer Betrachtungen gegebenen überein.

Zur Prüfung der obigen Formel untersuchte Goodwin zunächst umkehrbare Elektroden zweiter Gattung, bei denen die Löslichkeit

1) Zeitschr. physik. Chem. 4. 372 (1889).

des Depolarisators nicht (wie bei den Kalomelelektroden) so überaus gering war, dass sie direkt kaum zu bestimmen ist. Solche Elektroden waren Thalliumamalgam mit Thalliumchlorür und Silber mit Silberbromat. In diesen Fällen liess sich die Theorie direkt prüfen, weil c_0 direkt bestimmt werden konnte. Zwischen den beobachteten und berechneten Werthen der elektromotorischen Kraft ergeben sich kleine, aber die Beobachtungsfehler übersteigende Differenzen, die Verfasser eingehend vom Standpunkte der Theorie des Gesetzes der Massenwirkung beleuchtet und deren Aufklärung für die elektrolytische Dissociationstheorie von grosser Wichtigkeit werden dürfte. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch aber ist immerhin gut genug, dass man mit Hülfe einer Messung der elektromotorischen Kraft die Löslichkeiten von Salzen ermitteln kann, die viel zu klein sind, als dass sie analytisch zu bestimmen wären. So ergab sich z. B. die Löslichkeit des Jodsilbers bei 25° zu $0{,}97 \times 10^{-8}$, d. h. eine gesättigte Lösung dieses Salzes enthält in $10^8 = 100$ Millionen Litern 0,97 Grammmoleküle ($= 0{,}97 \times 235$ g) von Jodsilber.

Wenn eine Platinelektrode mit Wasserstoff beladen wird, so besitzt sie der Lösung eines Metallsalzes gegenüber ein gewisses Potential; taucht man in die gleiche Lösung eine Elektrode, gebildet aus dem Metall des in der Lösung befindlichen Salzes, so wird entweder der Strom in der Lösung vom Metall zum Platin oder umgekehrt fliessen; im ersten Fall geht das Metall in Lösung und zersetzt das Wasser, um Wasserstoff zu entwickeln, im zweiten reduzirt umgekehrt der Wasserstoff das betreffende Metall aus seiner Lösung. Messungen der elektromotorischen Kraft lassen also entscheiden, ob ein Metall ein Wasserzersetzendes ist oder nicht. Diese Frage hat B. Neumann[1] eingehend in einer Untersuchung über das Potential des Wasserstoffes und einiger Metalle diskutirt.

Um die direkte Abscheidung eines Metalles aus der Lösung zu bewirken, taucht man ein platinirtes Platinblech theilweise in die Lösung ein, die sich unter einer Atmosphäre von Wasserstoff befindet; der vom Platinschwarz absorbirte Wasserstoff vermag dann in die Lösung als Ion überzutreten und gleichzeitig die äquivalente Menge der in Lösung befindlichen Metallionen abzuscheiden, vorausgesetzt natürlich, dass die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffes grösser ist als die des betreffenden Metalles. Neumann fand so, dass durch Wasserstoff sich Lösungen des Salzes von

1) Zeitschr. physik. Chem. 14. 193.

Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Palladium, Arsen, Antimon Wismuth

reduziren lassen, nicht aber solche von

Zink, Zinn, Kadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium, Blei, Magnesium, Aluminium.

Dies findet sich in der That in völliger Uebereinstimmung mit den Bestimmungen der elektromotorischen Kräfte, für die Neumann folgende Tabelle giebt (die absolute Potentialdifferenz einer Kalomelelektrode gegen die Lösung zu 0,560 Volt angenommen).

Absolute Potentiale einiger Metalle in Normallösungen ihrer Salze.

Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Magnesium	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Aluminium	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	
Mangan	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	
Zink	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Kadmium	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	
Thallium	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,112	
Eisen	+ 0,093	+ 0,087		
Kobalt	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Nickel	— 0,022	— 0,020	— 0,060	
Blei		— 0,095	— 0,115	— 0,079
Zinn		— 0,085		
Wasserstoff	— 0,238	— 0,249		— 0,150
Wismuth	— 0,490	— 0,315	— 0,500	
Arsen		— 0,550		
Antimon		— 0,376		
Kupfer	— 0,515		— 0,615	— 0,580
Quecksilber	— 0,980		— 1,028	
Silber	— 0,974		— 1,055	— 0,991
Palladium		— 1,066		
Platin		— 1,140		
Gold		— 1,356		

Leider hat Verfasser es unterlassen, auf die an den Berührungsstellen zweier verschiedener Lösungen wirkenden elektromotorischen Kräfte Rücksicht zu nehmen; diese liegen keineswegs, auch nicht bei Anwendung äquimolekularer Lösungen, stets innerhalb einiger Millivolt (wie Verfasser S. 202 seiner Abhandlung annimmt), sondern steigen häufig auf einige Hundertstel Volt an. Es werden daher einige der oben angeführten Zahlen eine Abänderung von derartigen Beträgen erfahren müssen.

In naher Beziehung zu obiger Arbeit steht eine zweite, von F. Smale,[1] „über Gasketten". Da diese Arbeit, die übrigens ebenso wie die vorhergehende auf Veranlassung von Ostwald ausgeführt wurde, uns mannigfachen Aufschluss über die Natur dieser interessanten Kategorie galvanischer Elemente liefert, so sei sie ausführlicher besprochen; die folgende Inhaltsübersicht ist übrigens (im Einverständniss mit Herrn Smale) von einigen kleinen Irrthümern befreit, die sich in der Originalarbeit vorfinden.

Betrachten wir zuerst den Fall einer H | HCl | Cl-Gaskette. In dieser Kette treten bekanntlich H und Cl in die Lösung ein, und vereinigen sich allmählich, um HCl zu bilden. Die gesammte elektromotorische Kraft dieses Systems kann in zwei Komponenten zerlegt werden, nämlich in den Potential-Sprung an der H-Elektrode und denjenigen an der Cl-Elektrode. Aus der ersten treten positiv geladene H-Ionen in die Lösung ein, die Elektrode wird negativ geladen und ihre elektromotorische Kraft kann nach der Formel (S. 12):

$$E_1 = 0{,}0574 \log \frac{P_1}{p_1}$$

(P_1 ist die Lösungstension des Wasserstoffs, p_1 der osmotische Druck der Wasserstoffionen) berechnet werden.

In ähnlicher Weise lässt sich die elektromotorische Kraft an der Cl-Elektrode formuliren. Hier treten negativ geladene Ionen in die Lösung ein, der Pol wird also positiv geladen, und zwar entspricht seiner Ladung die Gleichung

$$E_2 = 0{,}0574 \log \frac{p_2}{P_2},$$

worin P_2 die Lösungstension des Chlors und p_2 der osmotische Druck der Cl-Ionen in der HCl-Lösung bedeutet. Durch Summiren der Potentiale auf den einzelnen Elektroden bekommen wir einen Ausdruck für die gesammte elektromotorische Kraft der Kette:

$$E = E_1 - E_2 = 0{,}0574 \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \frac{p_2}{P_2}\right).$$

Einen besonderen Fall bietet die HO-Gaskette; die Ionen sind hier offenbar das Wasserstoffion und das Hydroxylion, d. h. die Ionen des Lösungsmittels (Wassers). Nun muss aber das Produkt der H- und OH-Ionen eine konstante Grösse in verdünnten wässerigen Lösungen besitzen, d. h. $p_1 p_2$ und somit auch E ist konstant, d. h. gleich gross für alle wässerigen Lösungen.

1) Zeitschr. physik. Chem. **14.** 577.

Diese theoretischen Erwägungen zu prüfen, war der Zweck der Arbeit von Smale. Zunächst ergab sich die Anzahl anwendbarer Gase als ziemlich klein; theilweise wegen sekundärer Wirkung des Gases auf die Elektrolyte, und theilweise, weil nur diejenigen Gase, welche mit einander reagiren, brauchbar sind. Gemessen wurden Ketten mit H, O, Cl, Br und J und von diesen verdienen wegen ihrer Constanz Wasserstoff und Sauerstoff den Vorzug. Die HO-Kette gab Werthe, welche binnen 0,002 Volt übereinstimmten; die H-Elektrode zeigt sich besonders constant — die Abweichungen betrugen weniger wie 0,001 Volt.

Als metallische Elektroden, in welchen die Gase occludirt werden, dient am besten Pt-Blech, doch kamen auch Pd, Au und C in Gebrauch. Von diesen waren die letzten zwei durchaus inconstant, wie auch Pt und Pd in blankem Zustand; diese Metalle aber, mit Pt- resp. Pd-Schwamm überschichtet, zeigten sich fast völlig constant.

Es giebt für die Elektroden eine Grösse, unterhalb deren wegen der geringen Absorption des Gases keine constanten Werthe zu gewinnen waren; diese Grösse entsprach bei Wasserstoff einer Oberfläche von etwa 1 × 30 mm, bei Sauerstoff etwa 7 × 30 mm. Wasserstoff und Sauerstoff, durch Elektrolyse oder aus reinen Chemikalien erhalten, ergaben dieselbe elektromotorische Kraft.

Die folgende Tabelle enthält Messungen einer HO-Gaskette, bei Zimmer-Temperatur (etwa 17°) ausgeführt. Die Konzentration ist in jedem Fall äquivalent-normal.

Elektrolyte	Elektromotorische Kraft	Elektrolyte	Elektrom. Kraft
Schwefelsäure	1,073	Kalium-Salfate	1,066
Phosphorsäure	1,068	Natrium-Salfate	1,069
Essigsäure	0,949	Chlor-Natrium	0,969
Chloressigsäure	1,071	Chlor-Kalium	0,971
Natronlauge	1,087	Chlor-Zink	0,975
Kalilauge	1,094	Essigsaures Natrium	0,996

Bei starken Säuren und Basen ist in der That die Natur des Elektrolyts ohne Einfluss. Bei Salzen ist der Vorgang etwas komplizirter wie bei Säuren und Basen, denn hier bilden die Wasserstoff-Ionen mit dem negativen Radicale des Salzes Säuren, auf der anderen Seite aber entsteht Alkali. Man braucht nur ein Tröpfchen eines Indicators in die Elektrolyte hineinzubringen und die Kette in sich für einige Minuten zu schliessen, um eine deutliche Färbung in der Nähe des O-Pols wahrzunehmen. Diese Bildung der

Säuren resp. Basen muss eine fortwährende Aenderung des Gleichgewichts der H- und OH-Ionen zur Folge haben; dies erklärt die Inconstanz dieser Werthe, wie auch ihre starke Abweichung von einander.

Die elektromotorische Kraft der HO-Gaskette ist auch von der Konzentration unabhängig, wie die folgende Tabelle lehrt. (Elektrolyte: Schwefelsäure. Die Werthe für die Einzel-Elektroden sind auf die sogenannte konstante Elektrode KClHgClHg (0,560 Volt) bezogen).

Konzentration	Elektromotorische Kraft	Elektrom. Kraft der H-Elektrode	Elektrom. Kraft der O-Elektrode
1,0 Normal	1,074	0,321	0,752
0,1 „	1,070	0,363	0,706
0,01 „	1,073	0,390	0,688
0,001 „	1,074	0,396	0,674

Diese Tabelle veranschaulicht die stetige Abnahme in dem Werth der elektromotorischen Kraft der O-Elektrode mit der Zunahme des Werthes der H-Elektrode. Dass diese Aenderung nach der Formel

$$dE = 0{,}057 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

verläuft, zeigen die folgenden Messungen der H | HCl-Elektrode, die mit zunehmender Verdünnung erhalten wurden.

Konzentration	Gemessene elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft	Differenz
1,0 Normal	0,289	0,289	—
0,1 „	0,343	0,343	—
0,01 „	0,403	0,400	— 0,003
0,001 „	0,456	0,458	+ 0,002

Wie am Anfang betont, ist aber der Fall einer HO-Gaskette, wo ein konstanter Werth der elektromotorischen Kraft auftritt, als eine Ausnahme anzusehen. Im Allgemeinen gilt der Satz: die elektromotorische Kraft ist von der Konzentration der Elektrolyte abhängig, und zwar nimmt sie in der Regel mit zunehmender Verdünnung zu. Diesen Satz beweist z. B. die folgende Reihe von Messungen:

HCl-Gaskette. Elektrolyte: HCl.

Konzentration	Elektrom. Kraft	Elektrom. Kraft der H-Elektrode	Elektrom. Kraft der Cl-Elektrode
1,0 Normal	1,351	0,289	1,062
0,1 „	1,465	0,343	1,112
0,01 „	1,538	0,403	1,135
0,001 „	1,611	0,456	1,155

Wie ersichtlich ist, zeigt die Cl-Elektrode keine regelmässige Zunahme, wie auch wegen sekundärer Wirkungen kaum zu erwarten war; es lässt dies aber keinen Zweifel an der Richtigkeit des oben angedeuteten Satzes aufkommen.

Für die Abhängigkeit der Wasserstoff-Sauerstoffkette von der Temperatur findet Smale

$$E = 1{,}090 - 0{,}00142\, t,$$

welche Formel für das Intervall zwischen 0 und 70° geprüft wurde. Wendet man auf die Gaskette das Gesetz von Gibbs und Helmholtz an

$$E - Q = T\frac{dE}{dT},$$

worin Q die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bei konstantem Volum und T die absolute Temperatur bedeutet, so ist zu setzen für 20°

$$E = 1{,}062 \text{ Volt}, \quad Q = 34200 \text{ g-cal} = \frac{34200}{23040} = 1{,}487 \text{ Volt}$$

und somit

$$E - Q = -0{,}425 \text{ Volt},$$

während sich für

$$T\frac{dE}{dT} = -293 \times 0{,}00142 = -0{,}416 \text{ Volt}$$

berechnet. Diese Uebereinstimmung ist sehr bemerkenswerth.

Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten hat V. Rothmund[1] zu messen gesucht. Es wurden Quecksilber, sowie eine Anzahl flüssiger Amalgame im Kapillarelektrometer polarisirt, bis das Maximum der Oberflächenspannung erreicht war; im Sinne der Theorie von Helmholtz besitzt das Metall gegen die Flüssigkeit im obigen Punkte keine Potentialdifferenz. Das Maximum der Oberflächenspannung wurde aus der Steighöhe des Kapillarelektrometers manometrisch nach dem Lippmann'schen Verfahren gemessen, und zwar dienten, um die Messung empfindlicher zu machen, hierzu ein offenes Paraffinmanometer; ausserdem wurden zu beiden Seiten des Maximums eine grössere Anzahl Bestimmungen ausgeführt und der gesuchte Werth der elektromotorischen Kraft graphisch interpolirt. Es ergeben sich so folgende Werthe (die sich unübersichtlich in der Abhandlung zerstreut vorfinden; eine Zusammenstellung seiner Messungen giebt Verfasser leider nicht):

---

1) Zeitschr. physik. Chem. 15. 1.

Elektrode:	Potentialdifferenz:
Hg in Normal-H_2SO_4	+ 0,926 Volt.
Hg in Normal-HCl	+ 0,560 „
Bleiamalgam in Normal-H_2SO_4	+ 0,008 „
Wismuthamalgam in Normal-H_2SO_4 . .	+ 0,478 „
Zinnamalgam in Normal-HCl	+ 0,080 „
Kupferamalgam in Normal-H_2SO_4 . . .	+ 0,445 „
Kadmiumamalgam in Normal-H_2SO_4 . .	+ 0,079 „
Zinkamalgam in Normal-H_2SO_4 . . .	— 0,587 „
Thalliumamalgam in HCl	— 0,089 „

Das +Zeichen deutet an, dass das Metall sich positiv gegen die Lösung lädt. Verfasser hat sodann folgende galvanische Kombination untersucht:

Kombination:	Elektromotorische Kraft beobachtet:	Elektromotorische Kraft berechnet:
Hg | HCl | H_2SO_4 | Hg	0,369	0,366
Bi-Am | H_2SO_4 | Hg	0,437	0,448
Sn-Am | HCl | Hg	0,534	0,480
Cu-Am | H_2SO_4 | Hg	0,458	0,481
Cd-Am | H_2SO_4 | Hg	1,090	1,005
Zn-Am | H_2SO_4 | Hg	1,472	1,513
Tl-Am | HCl | Hg	0,652	0,471

Die in vorstehender Tabelle unter berechnet angeführten Zahlen sind aus Summation der oben angegebenen, direkt ermittelten Potentialdifferenzen erhalten. Im allgemeinen findet man gute Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung; Rothmund schliesst daraus, dass an der Berührungsstelle der beiden Metalle in den Kombinationen der letzteren Tabelle keine in Betracht kommenden Potentialdifferenzen vorhanden sind.

Dieses Resultat würde deshalb von ausserordentlicher Bedeutung sein, weil die Frage, ob bei der Berührung von zwei Metallen, z. B. Kupfer und Zink, eine Potentialdifferenz sich ausbildet oder nicht, bekanntlich immer noch als nicht sicher entschieden anzusehen war. Wenn nun wirklich, wie Rothmund aus seinen Versuchen schliesst, zwischen Zinkamalgam und Kupferamalgam keine elektromotorische Kraft wirkt, so wird sie zwischen den beiden Metallen wahrscheinlich ebenfalls fehlen und der berühmte Fundamentalversuch von Volta würde auf ganz sekundäre Wirkungen (Feuchtigkeit u. dergl.) zurückzuführen sein.

Obwohl bei dem heutigen Stande der Elektrochemie dieser Schluss an sich mancherlei Wahrscheinlichkeit für sich besitzt, so

muss Referent doch betonen, dass die Versuche Rothmund's zu diesem Schlusse nicht berechtigen. Um z. B. Zinkamalgam in normaler Schwefelsäurelösung so zu polarisiren, dass es keine Potentialdifferenz gegen die Lösung mehr aufweist, müsste nach der Formel

$$E = \frac{0,056}{2} \log \frac{P}{p}$$

p, der osmotische Druck der Zinkionen, gleich P gemacht werden, d. h. auf einen Betrag von der Grössenordnung $10^{\frac{0,587}{0,028}} = 10^{21}$ Atmosphären gebracht werden (wenn wir den Druck der Zinkionen in der benutzten H_2SO_4-Lösung, Tab. S. 37, auf 1 Atmosphäre schätzen, wobei wir sicherlich nicht weit fehlgreifen). Da derart ungeheure Konzentrationen von Zinkionen aber einfach unrealisirbar sind, so enthalten die Zahlen Rothmund's bedenkliche Widersprüche[1], so dass ihnen Beweiskraft abgesprochen werden muss.

In einer unter dem Titel „Lösungstension von Metallen" von H. C. Jones veröffentlichten Arbeit werden einige Versuche über Ketten mitgetheilt, die nach dem Schema

Ag | $AgNO_3$ in Lösungsmittel I | $AgNO_3$ in Lösungsmittel II | Ag

kombinirt waren; als Lösungsmittel dienten Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Aceton. Die beobachteten Kräfte wuchsen mit der Verdünnung des gelösten Silbersalzes und stiegen bei der Kombination Wasser-Aceton bis zu 0,18 Volt. Die von verschiedenen Lösungsmitteln umgebenen Silberelektroden gehorchten nicht einer Spannungsreihe, woraus folgt, dass zwischen zwei Lösungen des gleichen Salzes in zwei verschiedenen Lösungsmitteln merkliche Potentialdifferenzen vorhanden sind[2]. Ausserdem ist höchst wahrscheinlich die Lösungstension des Silbers in anderen Lösungsmitteln kleiner als in Wasser, so dass die bei obigen Kombinationen wirkenden Kräfte sicherlich zum Theil an den Berührungsflächen der Elektroden mit den beiden Lösungsmitteln ihren Sitz haben.

Ueber den gleichen Gegenstand, nämlich über die Potentialdifferenz zwischen alkoholischen und wässerigen Lösungen eines und desselben Salzes handelt eine Untersuchung von A. Campetti[3], die einige Zeit vor der soeben besprochenen Arbeit erschienen ist. Verfasser versuchte nach der Methode der Tropf-

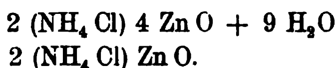
1) Wahrscheinlich wurde bei der Polarisation des Zinkamalgams das Zink einfach aufgelöst, bis eine Oberfläche von reinem Quecksilber gebildet war.

2) Eine Theorie dieser elektromotorischen Kräfte findet sich angedeutet bei Nernst, Theoret. Chemie S. 571.

3) Turiner Akademiebericht vom 3. Okt. 1893.

elektroden die fraglichen Potentialdifferenzen zu bestimmen und fand sie je nach der Natur des Salzes zwischen 0,02 und 0,29 Volt liegend. Da aber bekanntlich die Tropfelektroden bei der Untersuchung der zwischen verschiedenen wässerigen Lösungen wirkenden Potentialdifferenzen bisher stets total fehlerhafte Resultate gegeben haben, so dürften auch die hier gewonnenen Daten nicht für unbedingt zuverlässig anzusehen sein.

Die chemischen Vorgänge in dem Leclanché-Element und verwandten Ketten, nämlich von Ketten, die anstatt des Zinks Kadmium, anstatt des Salmiaks Chlornatrium und anstatt der Kohle Platin enthielten, wurden von A. Ditte[1] näher untersucht; in allen Fällen besteht der stromerzeugende Prozess einfach in der Bildung von Alkali an dem einen und von Metallchlorid am andern Pol. Einzelne sekundäre Wirkungen sind darauf zurückzuführen, dass das gebildete Alkali wegen des geringeren spezifischen Gewichts seiner Lösungen nach oben geht, so dass die unteren Schichten des Elements reicher an Chlor werden. Bei der allmählichen Vermischung von Alkali und Chlor können feste Stoffe zur Ausscheidung gelangen, neben Metallhydroxyd vor allem:



$$2\,(NH_4Cl)\,4\,ZnO + 9\,H_2O$$
$$2\,(NH_4Cl)\,ZnO.$$

Diese Verbindungen können jedoch erst zur Abscheidung gelangen, wenn die Konzentration des Salmiaks, der ja Zinkoxyd zu lösen vermag, im Laufe der Zeit auf einen relativ geringen Betrag gesunken ist.

Ueber die elektromotorische Kraft von Legierungen in einem galvanischen Elemente hat A. P. Laurie[2] eine Anzahl Messungen veröffentlicht. Bisweilen macht ein kleiner Gehalt an dem positiveren Element in der Legirung die elektromotorische Kraft so gross, als ob die ganze Elektrode aus dem positiveren Metalle gebildet wäre; in anderen Fällen variirt die elektromotorische Kraft allmählich mit der Zusammensetzung der Legirung und in manchen Fällen will endlich Verfasser das Auftreten von Discontinuitäten beobachtet haben, aus dem er auf die Existenz bestimmter Verbindungen schliessen will. Zur dritten Kategorie sollen namentlich solche Metalle gehören, die einander im periodischen System benachbart stehen.

---

1) Ann. chem. phys. [7] **1.** 115.

2) Chem. News **69.** 310; **70.** 264.

Eine Arbeit „Experimentelle Untersuchungen über den Ursprung der Reibungselektrizität von C. Christiansen[1] beansprucht in einem Bericht über die Fortschritte der Elektrochemie deshalb hervorragende Berücksichtigung, weil hier ein Versuch vorliegt, in Anknüpfung an ältere, von Helmholtz geäusserte Anschauungen und besonders an die neueren Prinzipien der Ionentheorie die Entwicklung von Elektrizität durch Reibung als einen Vorgang wesentlich elektrochemischer Natur aufzufassen.

Christiansen unterscheidet in elektrischer Hinsicht folgende Stoffe:

I. Gute Isolatoren, d. h. Körper, in denen die Ionen unbeweglich sind oder nur um Gleichgewichtslagen oscilliren können.

II. Metalle, die sämmtlich an andere Substanzen Ionen abzugeben im Stande sind.

III. Elektrolyte, d. h. Stoffe, die viele Ionen enthalten; hierzu gehört auch Glas.

IV. Elektrolyte, die sehr wenig Ionen enthalten (Wasser, Gummi, Gelatine).

Metalle oder Amalgame machen alle Körper der übrigen Gruppen durch Reibung positiv elektrisch; diesen Satz hat Christiansen durch viele Versuche sichergestellt; seine Erklärung besteht darin, dass die Metalle (vermöge ihrer elektrolytischen Lösungstension) an den berührenden Isolator positiv geladene Ionen abgeben, um die natürliche Potentialdifferenz herzustellen. Indem durch Reibung nun immer neue Theile des geriebenen Körpers mit den Ionen des Metalls geladen werden, erhält letztere einen beträchtlichen Ueberschuss an positiver Elektrizität, deren Potential durch Entfernung der geriebenen Stellen vom Metall nach den Gesetzen der Elektrostatik ungeheuer ansteigt. Es ist ferner zur starken Elektrisirung offenbar günstig, ein Metall mit möglichst grosser Tendenz zur Ionenabgabe zu wählen; aus diesem Grunde verwendet man denn auch bei der gewöhnlichen Reibungselektrisirmaschine Amalgame von Zink oder Zinn. Die Mengen von Metall, die in das Glas der Elektrisirmaschine übergehen, sind natürlich nur äusserst gering, weil das elektrochemische Äquivalent der von einer Reibungselektrisirmaschine gelieferten Elektrizitätsmenge einen äusserst minimalen Werth besitzt.

In einigen Fällen, z. B. beim Reiben von reinem Quecksilber mit Pech, wird das Metall positiv, der Isolator negativ elektrisch, jedoch nur bei Gegenwart von Sauerstoff; arbeitet man in

1) Wied. Ann. **53.** 401.

sauerstofffreier Atmosphäre, so kehrt sich der Sinn der Elektrisirung um und die obige Regel tritt wieder in Kraft. Nach der Anschauung Christiansen's soll in diesem Falle sich ein Oxyd des Quecksilbers beim Reiben durch Einwirkung von auf dem Isolator verdichteten Sauerstoff bilden, das sich dann nach dem Schema



$$\mathrm{Hg\,O} = \overset{+}{\mathrm{Hg}} + \overset{-}{\mathrm{O}}$$

dissociiren soll; indem das Quecksilberion zum metallischen Quecksilber, der Sauerstoff zum Isolator geht, soll letzterer —, ersteres + geladen werden. — Einfacher dürfte es wohl sein anzunehmen, dass infolge der spurenweisen Oxydation des Quecksilbers der Isolator Quecksilbersalz aufnimmt und dass infolgedessen der osmotische Druck der in fester Lösung befindlichen Quecksilberionen grösser wird, als die Lösungstension des Metalls beträgt. Dann geht natürlich der umgekehrte Vorgang, nämlich anstatt von Auflösung ein Ausfallen der Metallionen vor sich, woraus sich das entgegengesetzte Vorzeichen der Reibungselektricität einfach erklärt[1].

Elektrolyse und Polarisation.

Von Le Blanc[2] war bereits 1893 gefunden worden, dass es zur Zersetzung angesäuerten Wassers (unter Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln) unabhängig von der Natur der angewandten Säure stets der gleichen elektromotorischen Kraft von nahe 1 Volt bedarf und dass man die gleiche elektromotorische Kraft erhält, wenn man umgekehrt in der Gaskette aus Wasserstoff und Sauerstoff sich Wasser bilden lässt. Bleibt man bei der alten Anschauung stehen, wonach die Wasserzersetzung sekundär ist, indem die aus der betreffenden Lösung abgeschiedenen positiven und negativen Ionen sekundär auf das Wasser einwirken sollen, so ist, wie der gleiche Autor[3] in einer zweiten Abhandlung ausführt, obige Thatsache schwer verständlich; es ist vom Standpunkte dieser Auffassung doch zu erwarten, dass die verschiedenen Ionen, die ja doch bekanntlich zu ihrer Abscheidung verschiedener Energiezufuhr bedürfen,

1) Würde man mit einem geeigneten Metall und mit Gelatine, die mit Salzen des betreffenden Metalles getränkt ist, Reibungselektrizität entwickeln, so würde bei derjenigen Konzentration der Metallionen, bei der das Zeichen der Elektrisirung sich ändert, Metall und Elektrolyt keine Potentialdifferenz aufweisen.

2) Zeitschr. physik. Chem. **12.** 333.

3) ibid. **13.** 163.

nur unter Anwendung verschiedener elektromotorischer Kräfte abgeschieden werden können. Dieses Verhalten der wässerigen Lösungen wird aber sehr einfach verständlich, wenn man eine primäre Wasserzersetzung annimmt; hiernach würden sich die Ionen des Wassers, nämlich das positiv geladene Wasserstoffion und das negativ geladene Hydroxylion, primär bei der Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff abscheiden, wobei zwei Wasserstoffionen ein Molekül des gewöhnlichen Wasserstoffs und vier Hydroxylionen (neben zwei Molekülen Wasser) ein Molekül gasförmigen Sauerstoffs liefern würden. Diese Anschauung wird sehr plausibel, wenn man sich erinnert, dass im Wasser stets, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Wasserstoff- und Hydroxylionen vorhanden sind und bedenkt, dass diese zur Abscheidung gelangen müssen, so lange keine Ionen in der Lösung vorhanden sind, deren Abscheidung mit geringerer elektromotorischer Kraft sich vollzieht als derjenigen, die den Ionen des Wassers entspricht.

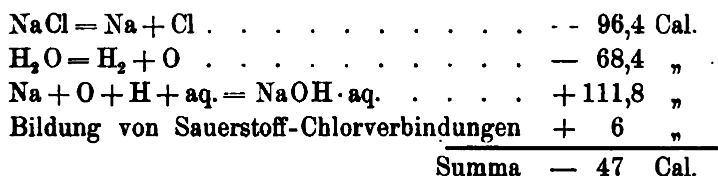
Zur weiteren Veranschaulichung weist Le Blanc auf folgendes Beispiel hin. Wenn man ein Gemisch von Silber-, Kupfer- und Kaliumsalzen mit hinreichend geringer Stromdichte elektrolysirt, so scheidet sich bekanntlich zuerst das Silber, dann das Kupfer, schliesslich gasförmiger Wasserstoff an der Kathode ab. Würde man auf dem alten Standpunkte stehen bleiben, dass die in der Lösung vorhandenen Ionen primär ausfallen, so müsste man annehmen, dass ein Gemisch dreier Metalle sich abscheidet, dass aber zuerst das Silber von den beiden andern sekundär reduzirt wird und dass in der zweiten Etappe der Elektrolyse nach völligem Ausfallen des Silbers das Kupfer sekundär vom Kalium reduzirt wird. Stellt man sich hingegen auf den Standpunkt der neueren Auffassung, so muss sich bei der Elektrolyse zuerst dasjenige Ion abscheiden, das mit der geringsten elektromotorischen Kraft zum Ausfallen zu bringen ist, also das Silber, hierauf kommt das Kupfer und dann der Wasserstoff an die Reihe; das Kalium selber würde erst zur Abscheidung gelangen, wenn kein Wasser, das ja durch Dissociation fortwährend Wasserstoffionen zu liefern im Stande ist, mehr zugegen sich befindet, also z. B. erst im geschmolzenen Salze. Offenbar hat die neuere Anschauung, abgesehen von ihrer grösseren inneren Wahrscheinlichkeit, noch den Vorzug der viel grösseren Einfachheit. An den früheren Anschauungen der galvanischen Stromleitung wird übrigens durch die neuere Auffassung nichts geändert; die Leitung wird nicht vom Wasser, das ja nur ganz minimale Mengen von Ionen liefert, sondern von den gelösten und elektrolytisch dissociirten

Stoffen bewirkt. — Thermodynamisch lässt sich übrigens, wie Referent kurz betonen möchte, ganz allgemein der Satz aussprechen, dass reversible Vorgänge, wie die elektrolytische Zersetzung des Wassers, überhaupt niemals von sekundären, d. h. freie Energie absorbirenden, Vorgängen begleitet sein können.

Das Minimum der elektromotorischen Kraft, die zur Elektrolyse gelöster Alkalisalze nöthig ist, hat C. Nourrison[1] bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

	Chloride	Bromide	Jodide	Sulfate	Nitrate	Chlorate
Kalium . . .	1,97	1,74	1,15	2,40	2,32	2,45
Natrium . . .	2,10	1,71	1,19	2,40	2,36	2,42
Lithium . . .	2,01	—	—	2,43	2,45	—
Calcium . . .	1,95	1,71	1,16	—	2,28	—
Barium . . .	1,94	1,72	1,17	—	2,37	2,48
Ammonium . .	1,83	1,46	—	2,29	—	—
Berechnet . .	2,02	1,75	1,16	2,15	2,07	2,07

Die in der letzten Horizontalkolumne verzeichneten Zahlen hat Verfasser aus den thermochemischen Daten in folgender Weise berechnet. Bei der Elektrolyse von NaCl z. B. hat man

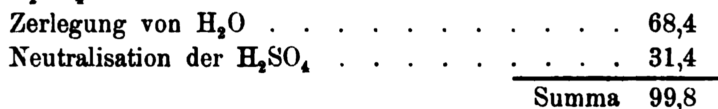


$NaCl = Na + Cl$	$-$ 96,4	Cal.
$H_2O = H_2 + O$	$-$ 68,4	„
$Na + O + H + aq. = NaOH \cdot aq.$	$+$ 111,8	„
Bildung von Sauerstoff-Chlorverbindungen	$+$ 6	„
Summa	$-$ 47	Cal.

Daraus berechnet sich

$$\frac{47}{23,2} = 2,02 \text{ Volt.}$$

Für Na_2SO_4 findet man



Zerlegung von H_2O	68,4
Neutralisation der H_2SO_4	31,4
Summa	99,8

also pro Aequivalent $\frac{99,8}{2} = 49,9$, woraus die Polarisation sich zu $\frac{49,9}{23,2} = 2,15$ Volt berechnet.

Bei den Oxysalzen ergiebt die thermochemische Berechnung nahe gleiche Werthe, ebenso für die Salze eines und desselben Haloids. Die gefundenen Zahlen entsprechen in der That annähernd obigen Forderungen.

1) Compt. rend. **118.** 189.

In einer Bemerkung hierzu weist F. Oettel[1] darauf hin, dass die Einwirkung von Chlor auf Sauerstoff ein sekundärer Prozess sei und deshalb die Stromarbeit nicht beinflusse. Er berechnet so für die Elektrolyse von Chlornatriumlösung 2,30 Volt, welcher Werth thatsächlich von ihm beobachtet wurde. — M. Le Blanc[2] macht gegenüber Nourrission auf seine früheren Untersuchungen aufmerksam (vergl. S. 41), in denen er bereits die Existenz eines bestimmten Grenzwerthes der elektromotorischen Kraft nachgewiesen hatte, der zur Erzielung einer sichtbaren Elektrolyse überschritten werden muss. In einer Bemerkung zur vorstehenden Notiz weist Berthelot[3] darauf hin, dass er bereits im Jahre 1882 die Existenz eines bestimmten Zersetzungspunktes nachgewiesen und für verschiedene Elektrolyte experimentell bestimmt habe. Auch habe er damals bereits eine Theorie vom thermochemischen Standpunkte aus entwickelt, wonach in denjenigen Fällen, in denen an der Anode Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff erscheint, die elektrische Arbeit gleich der Neutralisationswärme der in den betreffenden Elektrolyten enthaltenen Säuren und Basis ist, vermehrt um die Verbrennungwärme des Knallgases. Erscheint, wie bei der Elektrolyse des Chlornatriums, an der Anode Chlor und an der Kathode Wasserstoff, so sind die zur Berechnung der elektromotorischen Kraft gegebenen thermochemischen Daten aus der Neutralisationswärme des Natrons und der Salzsäure und aus der Bildungswärme der Salzsäure gegeben. Berthelot betont, dass seine auf der Thermochemie gegründeten Rechnungen unabhängig von jeder speziellen Hypothese seien, und dass es sich hier um eine erfahrungsgemäss festgestellte Beziehung zwischen elektrochemischen und thermochemischen Daten handle; er hält also daran fest, dass die Wärmetönung einer Zersetzung gleich sei der elektromotorischen Arbeit des elektrolysirenden Stromes. — In einer weiteren Notiz bezweifelt Le Blanc[4] die Richtigkeit der Berthelot'schen Rechnungsweise, weil die bei der Neutralisation entwickelte Wärme nicht elektromotorisch wirksam sei. Ferner variirt die zur Zersetzung elektromotorische Kraft mit der Konzentration des betreffenden Elektrolyten, während die benutzten thermochemischen Daten von der Konzentration unabhängig sind; auch hängt der Zersetzungspunkt von der Natur der Elektroden

---

1) Chem. Zeitung **18.** 69.
2) Compt. rend. **118.** 411.
3) ibid. **118.** 412.
4) ibid. **118.** 702.

ab, auch wenn sie aus unangreifbarem Material gefertigt sind, während die thermochemischen Daten dieselben bleiben. Aus allem diesen schliesst Le Blanc, dass die thermochemische Berechnungsweise der galvanischen Polarisation ganz willkürlich ist. Hiergegen legt wiederum Berthelot[1] entschiedene Verwahrung ein; denn es sei eben Thatsache, dass die thermochemische Rechnungsweise mit der Erfahrung überraschend gutstimmende Zahlen gäbe, und es sei ausgeschlossen, dass dies bloss auf Zufälligkeiten beruhe.

In letzterem Punkt hat Berthelot zweifellos recht und es ist offenbar in der neueren elektrochemischen Theorie noch eine Lücke vorhanden, weil sie von obiger Uebereinstimmung keine Rechenschaft zu geben vermag.

Ueber die Kondensation von elektrolysirten Gasen an porösen Körpern und besonders an Metallen der Platingruppe handelt eine interessante Notiz von L. Cailletet und E. Collardeau[2], in der gleichzeitig eine Anwendung auf Gasketten und Akkumulatoren unter hohem Drucke gemacht wird. Kleine Säckchen von Seide wurden mit etwa 6 g Platinmohr beschickt und, mit einem eingesteckten Platindraht versehen, in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Nach vollzogener Elektrolyse sättigen sich beide Elektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff, sodass sie nach Oeffnung des polarisirenden Stromes merkliche Elektrizitätsmengen zu liefern im Stande sind. In einen Kreis von zwei Ohm geschlossen sinkt jedoch die Spannung sehr rasch von 1,8 Volt auf 0. Operirt man indessen mit stärkeren Drucken, so wird die Kapazität dieser Wasserstoff-Sauerstoff-Akkumulatoren sehr viel grösser und die elektromotorische Kraft bleibt einige Zeit konstant 1 Volt. Pro Kilogramm Platinmohr würde sie bei einem Drucke von 580 Atmosphären 56 Ampèrestunden betragen. Es ist vortheilhaft am negativen Pole die dreifache Menge Platinmohr zu nehmen, als am positiven. Verfasser haben 95—98 Prozent der hineingeschickten Elektrizitätsmenge unter günstigen Umständen zurückerhalten (wieviel sie von der hineingesandten elektrischen Energie zurückerhalten haben, geben sie nicht an). Iridium giebt analoge Resultate; Ruthenium wird schwach angegriffen. Palladiumelektroden besitzen, selbst bei sehr starken Drucken, nur äusserst geringe Kapazität. Wendet man jedoch Palladiummohr an, so wird die Kapazität drei bis viermal grösser, als die bei Anwendung von Platinmohr; bei einem Drucke von 600 Atmosphären erhält man eine Kapazität von 76 Ampèrestunden

1) Compt. rend. **118.** 707.
2) ibid. **119.** 830.

pro Kilogramm. Fein zertheiltes Gold liefert ebenfalls merkliche Kapazitäten. Gold, Zinn, Nickel, Kobalt, Kohlenstoff verändern sich chemisch, und die Anwendung starker Drucke erweist sich als wirkungslos. In einer Bemerkung hierzu erinnert Berthelot[1] daran, dass Platin, Palladium und analoge Metalle mit Wasserstoff und Sauerstoff wohldefinirte chemische Verbindungen bilden. Diese Verbindungen, nicht eine Okklusion gelöster Gase, bedingen die Kapazität obiger neuer Akkumulatoren.

Ueber die kathodische Polarisation handelt eine Untersuchung von J. Roszkowski[2]. Es wurde die Potentialdifferenz eines kathodisch polarisirten Metalls gegen die sogenannte „Normalelektrode" (Quecksilber-Kalomelelektrode) mittelst eines Kapillarelektrometers bestimmt. Platinplatten zeigten, je nach ihrer Oberflächenbeschaffenheit, verschiedene Werthe, am kleinsten sind die der platinirten, dann folgen die mit Platingrau bedeckten und schliesslich die polirten Elektroden; im letzten Falle war es ohne Einfluss, wenn man die Elektroden mit einem scharfen Messer zerkratzte. Ein Maximum der Polarisation konnte Verfasser nicht erreichen. Bei den platinirten Elektroden wächst die Polarisation proportional der elektromotorischen Kraft, ebenso bei den mit Platingrau überzogenen. Die Okklusionsfähigkeit des Wasserstoffs scheint von maassgebendem Einflusse zu sein.

Sehr ähnlich verhalten sich Silberelektroden; auch hier war ein Maximalwerth der Polarisation selbst bei polarisirenden Kräften bis zu 4,8 Volt nicht zu erreichen. Versilberte und polirte Silberkathoden wiesen keine bedeutenden Unterschiede auf. Beim Auftreten der ersten Gasbläschen ist die Grösse der Wasserstoffpolarisation bei allen Silberelektroden gleich gross, obwohl die elektromotorischen Kräfte, die diese Polarisation hervorgerufen haben, merklich verschieden sind.

In einer zweiten Arbeit theilt derselbe Verfasser[3] in sehr ausführlicher Weise seine Messungen mit, die er bei gleicher Versuchsanordnung wie oben, jedoch unter Anwendung von Kathoden aus flüssigen Metallen (Quecksilber, Zink-, Blei-, Kupferamalgam, Wood'sches Metall) erhalten hat. Auch hier war ein Polarisationsmaximum nicht zu konstatiren und es ergab sich, dass flüssige Elektroden unabhängig von ihrer Natur dieselbe Polarisation aufweisen.

---

1) Compt. rend. **119.** 834.
2) Zeitschr. physik. Chem. **15.** 267.
3) Zeitschr. physik. Chem. **15.** 305.

Nicht unerwähnt, weil von der Leipziger philosophischen Fakultät als Habilitationsschrift angenommen, kann eine Arbeit von O. Wiedeburg[1] bleiben, der Verfasser den weitgehenden Titel „Gesetze der galvanischen Polarisation und Elektrolyse" gegeben hat. Da jedoch Referent in dieser Arbeit nichts den Elektrochemiker Interessirendes hat auffinden können, so nimmt er von einer näheren Kritik Abstand.

Ueber die Elektrolyse und Polarisation von Salzgemischen handelt eine sehr eingehende Untersuchung von M. L. Houllevigne,[2] die Gemische von Kupfersulfat und Zinksulfat und solche von Kupfersulfat und Schwefelsäure betrifft. Die Niederschläge wurden analysirt und durch Anwendung grosser Mengen konzentrirter Lösung dafür gesorgt, dass während der Elektrolyse die Zusammensetzung der Lösung sich nicht merklich änderte. Für das Verhältniss des ausgeschiedenen Zinks zum Kupfer findet Verfasser empirisch die Formel

$$\frac{Zn}{Cu} = \frac{d - A}{\alpha d + B},$$

worin d die Stromdichte und α, A und B dem betreffenden Gemisch eigenthümliche Konstanten sind. Das von Buff aufgestellte Gesetz, wonach das Verhältniss der ausgeschiedenen Ionen von der Stromdichte unabhängig sein soll, gilt also nicht und ist nach obiger Formel nur eine Art Grenzgesetz für grosse Werthe der Stromdichten. Theoretisch sucht Verfasser obige Formel damit zu begründen, dass für die primäre rein elektrolytische Wirkung obiges Gesetz Geltung besitzen, dass aber darüber eine sekundäre chemische Wirkung (Reduktion des Kupfers durch Zink) sich superponire. — Auch bei dem Schwefelsäure-Kupfersulfat-Gemisch ändert sich das Verhältniss Wasserstoff : Kupfer und zwar steigt es mit der Stromdichte stark an.

Bei Gemischen verschiedener Zusammensetzung wächst die Menge des leicht elektrolysirbaren Bestandtheiles seinem Gehalte proportional.

Für die Polarisation von Gemischen von Schwefelsäure und Kupfersulfat findet Verfasser, dass sie proportional dem Gewicht des leicht elektrolysirbaren Bestandtheiles ($CuSO_4$) abnimmt. Für das Verhältniss des abgeschiedenen Wasserstoffes zum Kupfer findet Verfasser die Gleichung.

$$\frac{H}{Cu} = \frac{1}{32} \frac{p - C}{D - p},$$

1) Wied. Ann. **51.** 302.

2) Ann. chim. phys. [7] **2.** 351.

worin C und D Konstanten sind. Diese Formel sucht Verfasser durch thermodynamische Rechnung plausibel zu machen.

Ein eigenthümliches Verhalten von Flüssigkeitswiderständen, die aus einer Lösung von Zinksulfat mit Zinkelektroden gebildet sind, hat R. Lohnstein[1] beobachtet; in den sekundären Kreis eines Induktionsapparates eingeschaltet lassen sie die elektrischen Oscillationen leichter in der einen Richtung als in der entgegengesetzten passiren, zeigen also eine Art von unipolarer Leitung. Mit dem primären Strom wechselt derjenige in der sekundären Leitung sein Zeichen; je nach der Wechselzahl des Induktoriums kann letztere ebenfalls verschiedene Richtung erhalten. (Bei Erklärung dieser Erscheinung dürfte zu beachten sein, dass die Elektrolyse des Zinksulfats nicht streng reversibel ist, indem neben Zink Wasserstoff sich abscheidet; da das Verhältniss von Zink zu Wasserstoff nach vorstehend (S. 47) besprochener Arbeit von der Stromintensität abhängt, so muss der Oeffnungs- und Schliessungsstrom, die ja verschiedene mittlere Stromintensität besitzen, verschiedenartige Elektrolyse und demgemäss verschiedenartige Polarisation erfahren. Aus dieser Betrachtung folgt jedenfalls die Nothwendigkeit des von Lohnstein beobachteten Phänomens, aber es bleibt natürlich unentschieden, ob nicht noch andersartige Ursachen mitsprechen. D. Ref.)

Ueber die Polarisationskapazität handelt eine ausführliche Untersuchung von E. Bouty;[2] es wurde die Kapazität von Elektroden sowohl für Ladungs- als für Entladungsströme bestimmt. Es ergab sich, dass für eine gegebene, während der Ladung konstant erhaltene Stromintensität die Gegenkraft p der Polarisation nach der Formel

$$p = \frac{At}{1 + Bt}$$

sich berechnet, worin A und B Konstanten sind und t die Zeitdauer des polarisirenden Stromes bedeutet. Für verschiedene Stromstärken ist A diesen proportional, B aber von ihnen unabhängig, so lange sie klein sind. Setzt man daher

$$A = \frac{J}{C},$$

worin J die Stromintensität und C eine neue Konstante bedeutet, so wird

$$p = \frac{Jt}{C(1 + Bt)}.$$

1) Wied. Ann. **51** 219.

2) Ann. chim. phys. [7] **3**. 145.

Für sehr kleine Werthe von t kann man setzen

$$p = \frac{Jt}{C};$$

es bedeutet also offenbar C die Initialkapazität der Polarisation. B kann passend als die Depoisarionsglateschwindigkeit bezeichnet werden.

Die gegenseitige Stellung der Elektroden ist ohne Einfluss auf die Werthe von p; wählt man eine Elektrode sehr gross im Vergleich zur anderen, so erfährt nur die kleinere Elektrode eine Polarisation, und man erhält so die auf letztere bezüglichen Werthe der Konstanten. Die Initialkapazität ergiebt sich als unabhängig von der Richtung des polarisirenden Stromes. Die Konstanz von B gilt, wie erwähnt, nur für kleine Werthe von J; für grössere Werthe wächst B linear mit J, und man kann daher setzen

$$B = a + b\,J.$$

Beachtet man ferner, dass die zur Ladung benutzte Elektrizitätsmenge

$$Q = Jt$$

ist, so wird

$$p = \frac{Q}{C\,(1 + at + b\,Q)}.$$

In dieser Formel kommt die Zeit nur in at vor; dies Glied trägt offenbar den irreversibeln Vorgängen Rechnung, die mit der Polarisation verbunden sind.

Bei der Entladung der polarisirten Elektroden erhält man kleinere Elektrizitätsmengen zurück, als hineingeladen, und nur für sehr kleine Werthe von p und t werden beide Grössen einander gleich, d. h. die Polarisation vollzieht sich reversibel. — Von den obigen Sätzen macht Verfasser eine ausführliche Anwendung auf das Kapillarelektrometer; ferner theilt er eine Anzahl Werthe für die Polarisationskapazität verschieden behandelten Platins in verschiedenen Lösungsmitteln mit. Im Allgemeinen ist die Polarisationskapazität des Platins um so kleiner, je schlechter die Lösung leitet; für eine Lösung von salpetersaurem Natron beträgt sie 18, für reines Wasser nur 8 Microfarads pro Quadratcentimeter; für geschmolzenes Natriumnitrat beträgt sie 26 bei 300° und 76 bei 400°, in absolutem Alkohol ca. 5.

Die Polarisation an festen Niederschlägen zwischen Elektrolyten hat P. Springmann zu messen gesucht. Zwei Glasröhren, die mit einer Pergamentmembran oder durch Gyps ver-

schlossen waren, enthielten die Elektroden und die eine Flüssigkeit; ein Becherglas, in das beide Röhren tauchten, enthielt die zweite Flüssigkeit. In der Pergamentmembran bildete sich die Niederschlagsschicht (z. B. Bleisulfat bei Anwendung von Bleinitrat- und Kupfersulfatlösungen). Der von einer Anzahl Elemente gelieferte Strom wurde in gewissen Zeitintervallen und gleichzeitig auch die Potentialdifferenz der beiden Elektroden nach Umlegen einer Wippe bestimmt. Inwieweit dies Verfahren korrekt ist, d. h. wie schnell nach Aufhören des polarisirenden Stromes die Polarisationsspannung sinkt, übergeht Verfasser mit Stillschweigen, so dass dem Leser nur zu hoffen übrig bleibt, dieser Fehler möchte nicht allzugross sein.

Als Beispiel seien zwei Beobachtungsreihen angeführt:

Bleinitrat. — Kupfersulfat.

I.

Zeit	0	1	5	10	Minuten.
Polarisation	—	0,109	0,210	0,261	Volt.
Stromstärke	12,5	8,1	2,5	1,6	Milliamper.

II.

Zeit	0	1	5	10	Minuten.
Polarisation	—	1,738	1,964	2,020	Volt.
Stromstärke	21,4	33,1	33,8	34,1	Milliamper.

Die Polarisation kann also bis zu mehreren Volt ansteigen. Sehr kleine Polarisation zeigten Niederschlagsschichten von *AgCl*, *AgBr*, *AgJ*.

Der polarisirende Strom erfährt bald eine Zunahme, bald eine Abnahme seiner Intensität; da seine elektromotorische Kraft sehr gross war, so kann die Polarisation nur von geringem Einfluss sein und die Aenderungen des Stromes sind wesentlich auf Widerstandsänderungen der Niederschlagsschicht zurückzuführen.

Ueber die Polarisation an dünnen in ein Voltameter eingeschalteten metallischen Membranen handeln zwei Arbeiten von J. Daniell.[1] Goldblättchen von 0,00008 mm Dicke bedingen, in eine elektrolytische Strombahn eingeschaltet, nach dem Verfasser weder Polarisations- noch Widerstandsänderungen; ebenso sollen sich sehr dünne Blättchen von Platin und Aluminium verhalten. Auf die Natur des Elektrolyten kommt es nicht an. Kupfersulfat vermag jedoch durch dünne Goldblätter hindurch zu diffundiren (dieser Punkt macht bedenklich und legt die Vermuthung

1) Phil. Mag. **37.** 185. 288.

nahe, dass Löcher in den benutzten Metallmembranen eine Rolle spielen). Die Stromdichte, bei welcher an den Metallmembranen sichtbare Elektrolyse (Abscheidung von Gasen u. s. w.) auftritt, ist für verschiedene Elektrolyte sehr verschieden; im Allgemeinen ist sie um so grösser, je besser der Elektrolyt leitet.

Schlägt man Silber in dem Platintiegel eines Voltameters nieder, so bildet das ausgefällte Metall in der Regel vertikale Streifen, die auf dem Boden mehr oder weniger deutlich in einen Punkt zusammenlaufen. Von U. Behn[1] wurde diese Erscheinung auch an Lösungen von Kupfersulfat, weniger deutlich an solchen von Bleiacetat und Zinksulfat erhalten. Es wurde konstatirt, dass die Streifenbildung jedenfalls eng mit den durch die Elektrolyse verursachten Konzentrationsänderungen und dadurch bedingten Flüssigkeitsströmungen zusammenhängt; der eigentliche Grund der Erscheinung aber liess sich nicht klarstellen.

Thermoelektrizität der Elektrolyte.

Die thermoelektrischen Eigenschaften wässeriger Salzlösungen und speziell die in ihnen auftretenden Peltier- und Thomsoneffekte hat H. Bagard[2] ausführlich untersucht.

Zur Bestimmung der Thermoelektrizität wurden die Berührungsstellen zweier verschiedener Flüssigkeiten, die zur Vermeidung von allzu schneller Vermischung durch Membranen getrennt waren, auf verschiedene Temperaturen gebracht, die zwischen 0 und ca. 70 Grad lagen; kombinirt wurden hauptsächlich die Lösungen zweier verschiedener Sulfate oder verschieden konzentrirte Lösungen desselben Sulfats. Die beobachteten thermoelektrischen Kräfte waren stets nur klein und zählten höchstens nach wenigen hundertstel Volt. Verschiedene Kombinationen zeigten das Auftreten eines neutralen Punktes, d. h. die elektromotorische Kraft erreichte bei einem bestimmten Temperaturpunkte ein Maximum, um bei weiterer Erwärmung auf Null zu sinken und schliesslich entgegengesetztes Zeichen anzunehmen.

Die Beobachtung des Peltiereffektes war gerade für die letztgenannten Lösungen besonders interessant; denn es entsteht die Frage, ob im neutralen Punkte der Peltiereffekt verschwindet, wie es die Anwendung der Thermodynamik auf metallische Thermoketten verlangt, und wie es bei letzteren das Experiment bestätigt hat. Ver-

1) Wied. Ann. **51.** 105.

2) Ann. chim. phys. [7] **3.** 83.

fasser benutzte zum Nachweise des Peltiereffektes ein Bolometer, das aus einer mit Zinksulfat beschickten Kapillare gebildet war. Es liess sich in der That deutlich konstatiren, dass oberhalb des neutralen Punktes der Peltiereffekt das entgegengesetzte Vorzeichen hat, wie unterhalb desselben. Es liegt also die Annahme sehr nahe, dass im neutralen Punkte selber der Peltiereffekt verschwindet.

Schliesslich ist es dem Verfasser gelungen, zum ersten Male das Auftreten eines Thomsoneffektes in elektrolytischen Leitern nachzuweisen; in Lösungen nämlich, in denen ein Temperaturgefälle hergestellt war, liess sich zwischen den verschiedenen stark erwärmten Theilen das Auftreten von Peltiereffekten nachweisen, d. h. eine Mitführung der Wärme durch den galvanischen Strom, wie es Thomson genannt hat. Eine Lösung von Zinksulfat war positiv, d. h. die Wärme wurde im Sinne des Stromes transportirt, ebenso eine solche von Chlorzink und von Kupfersulfat. Eine Lösung von Nickelsulfat zeigte sich inaktiv. — Im Ganzen stehen also die thermoelektrischen Phänomene in Elektrolyten in völliger Analogie zum thermoelektrischen Verhalten der Metalle.

Thermoelemente aus Metallen und Salzlösungen sind von A. Hagenbach[1] eingehend untersucht, und zwar wurden Elektroden von Zink, Kadmium und Platin in verschiedenen Salzlösungen verwendet. Die Thermokräfte stiegen stärker als der Temperaturdifferenz der Elektroden proportional an, und zwar sind die Abweichungen von der Proportionalität bei den verdünnten Lösungen grösser. Auf eine Reihe weiterer interessanter Einzelheiten kann hier jedoch nicht eingegangen werden.

Die thermischen Begleiterscheinungen bei der Elektrolyse hat A. Campetti[2] gemessen, indem er verschiedene wässerige Lösungen zwischen Platinelektroden elektrolysirte und von der gesammten entwickelten Wärme die durch Reibung der Ionen (Joule'sche Wärme) bedingte subtrahirte. Häufig ist die Wärmeentwicklung an den beiden Elektroden gleich gross, aber von entgegengesetztem Vorzeichen, so dass sie in Summa Null ist, z. B. bei Bromwasserstoff, Essigsäure, Kupferbromid, Kaliumbromid; in andern Fällen (Kalilauge, Schwefelsäure, Salzsäure, Jodwasserstoff, Kupferchlorid, Kaliumchlorid, Kupferjodid, Kaliumjodid) hat die neben der Joule'schen insgesammt entwickelte Wärme einen nicht unbeträchtlichen Werth.

1) Wied. Ann. **53.** 447.

2) Nuovo Cimento **35.** 64.

Elektrochemische Messapparate.

Die Mehrzahl der elektrochemischen Messungen läuft auf die Ermittelung elektromotorischer Kräfte hinaus, und es ist demgemäss für die Elektrochemie von ungeheurer Wichtigkeit, diese Messung mit möglichster Exaktheit und Sicherheit auszuführen. Schon seit längerer Zeit verfährt man hierbei in der Regel in der Weise, dass man die zu messenden elektromotorischen Kräfte mit derjenigen eines Normalelementes vergleicht, als welches man das Clarkelement vornehmlich benutzte, dessen Elektroden bekanntlich Zink und Quecksilber und dessen Elektrolyt an Zinksulfat und Merkurosulfat gesättigtes Wasser ist. Es war daher ein äusserst dankenswerthes Beginnen der deutschen physikalisch-technischen Reichsanstalt, dass sie das Clarkelement auf seine Konstanz und Zuverlässigkeit gründlich untersuchen liess. Die von K. Kahle[1] durchgeführte Untersuchung hat ein über Erwarten günstiges Resultat ergeben. Bei Anwendung gewisser verhältnissmässig leicht inne zu haltender Vorsichtsmaassregeln ist man der elektromotorischen Kraft dieser Elemente bis auf ein Zehntausendstel sicher. Die elektromotorische Kraft nimmt mit der Temperatur zwischen 10 und 25° im Mittel pro Grad um 0,0012 Volt ab. Es scheint der Erwägung werth, ob man nicht vortheilhaft die praktische Einheit der elektrischen Spannung durch die elektromotorische Kraft des Clarkelementes definiren soll, und zwar könnte man passend die Einheit der elektrischen Spannung als das 0,7 fache der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes bei 10° festsetzen; die so definirte Einheit der Spannung würde sich nicht um ein Tausendstel ihres Betrages von derjenigen unterscheiden, die sich aus der Definition der Einheit der Stromstärke durch den in einer Stunde gewonnenen Silberniederschlag von 4,025 Gramm und aus der neuen Definition der Widerstandseinheit ergiebt, nach welcher diese dem Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 14,452 Gramm gleich ist. Diese neue Einheit der Spannung liesse sich leichter und sicherer reproduziren, als die Einheit der Stromstärke nach der Menge niedergeschlagenen Silbers. Der absolute Betrag der elektromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes beträgt 1,438 Volt bei 15°, wobei man annimmt, dass ein Ohm gleich 1,06 Siemenseinheiten ist, und dass ein Strom von ein Ampère Stärke in der Stunde 4,025 Gramm Silber ausscheidet. Obige Zahl dürfte auf ein Tausendstel ihres Betrages richtig sein; eine grössere Genauigkeit ist wünschenswerth und soll erstrebt werden.

---

1) Wied. Ann. 51. 174.

In einer zweiten Abhandlung hat K. Kahle[1] die Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Normalelementen eingehend zusammengestellt; folgende Gesichtspunkte sind dabei ganz besonders zu beachten:

1. Das als positive Elektrode dienende Quecksilber muss peinlichst frei von Verunreinigungen durch positivere Metalle gehalten werden. Es ist ganz besonders dafür Sorge zu tragen, dass bei der Zusammensetzung des Elementes nicht Theile des Zinkamalgams mit dem Quecksilber in Berührung treten.

2. Die Anordnung des Elementes ist stets so zu treffen, dass bei allen Temperaturen die gesammte elektromotorisch wirksame Oberfläche der Elektroden mit Zinksulfatlösung in Berührung steht, die für die betreffende Temperatur gesättigt[2] ist. Es sind daher zu der gesättigten Lösung beim Einfüllen so viel Krystalle hinzuzufügen, dass sie selbst bei der höchsten Temperatur, die das Element annehmen soll, im Ueberschusse vorhanden sind.

3. Das benutzte Zinksulfat darf keine freie Säure enthalten. Einmal wird hierdurch die elektromotorische Kraft des Elementes beeinflusst und zum anderen kann durch die hierbei am Zink stattfindende Wasserstoffentwickelung der Stromkreis des Elementes unterbrochen werden. Das sich bildende Gas kann nämlich durch die Zinksulfatkrystalle nicht entweichen; es sammelt sich vielmehr unter ihnen an und schiebt sich schliesslich so in die Höhe, dass die Berührung zwischen Zink und Zinksulfat aufgehoben wird.

Am zweckmässigsten erwies sich eine der Lord Rayleigh-schen H-Form nachgebildete Gestalt des Glasgefässes zur Aufnahme der Elektroden, nämlich Quecksilber und Zinkamalgam. Um die Elektrode gut transportfähig zu machen, wird das Amalgam heiss angerührt, so dass es beim Erkalten erstarrt und das Quecksilber auf ein Platinblech elektrolytisch niedergeschlagen.

Von Knallgasvoltametern sind besonders folgende neue Konstructionen beachtenswerth:

In dem Voltameter von Naber[3] (D. R.-P. Nr. 76302 vom 11. November 1893) ist eine Gasbürette in das die Elektroden ent-

1) Wied. Ann. **51.** 203.

2) Verfasser gebraucht anstatt des Ausdruckes „gesättigte Lösung" beständig „konzentrirte Lösung". Da dies zu groben Irrthümern führen kann, so möchte Referent ausdrücklich auf diesen kaum zu rechtfertigenden Sprachgebrauch aufmerksam machen.

3) Eine eingehende Beschreibung des Apparates mit Abbildung findet sich in der Z. f. Elektrot. und Elektrochemie 1894. Heft 6, S. 210.

haltende Gefäss drehbar und herausnehmbar eingesetzt und unten derart seitlich abgebogen, dass durch Drehen der Bürette deren untere Öffnung über eine oder mehrere Gasauslassöffnungen der die Elektroden umgebenden Hauben gebracht oder von diesen Gasauslassöffnungen entfernt werden kann. Das entwickelte Gas kann die Flüssigkeit nie von den Elektroden forttreiben, denn sollte die Bürette versehentlich ganz mit Gas gefüllt sein, so tritt das ferner zugeführte Gas um den unteren Rand der Bürette nach aussen. Die Bürette kann jederzeit behufs Reinigung oder Ersatzes durch eine grössere oder kleinere ohne Stromunterbrechung herausgenommen werden.

Der in nebenstehender Figur abgebildete Elektrizitätszähler von Waterhouse (nach Industries 1894, Bd. 16, S. 696) setzt sich aus folgenden Theilen zusammen. Durch den Boden der Zersetzungszelle *C* sind die Elektroden (Platindrähte) unter die mit Heberohr *T* versehene Glocke *B* geführt. Der Elektrolyt besteht aus angesäuertem Wasser. Wenn sich während des Betriebes die Glocke mit so viel Gas gefüllt hat, dass die Flüssigkeit im Heberohre bis zum Niveau *u* zurückgedrängt ist, wird die ganze in der Glocke befindliche Gasmenge durch dieses Rohr entweichen. Das Heben der Glocke während der Gasansammlung und das Sinken derselben während des Entleerens wird durch ein Hebelwerk auf eine Registrirvorrichtung *W* übertragen.

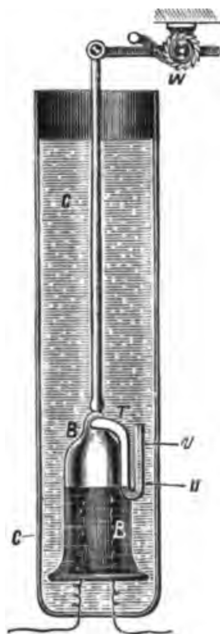


Fig. 1.

F. Oettel[1] empfiehlt ein mit Natronlauge (1 : 7) gefülltes und mit Elektroden aus konzentrisch angeordneten Nickelblechcylindern versehenes Knallgasvoltameter. Dieses Voltameter hat sich, auch nach Angaben anderer Elektrochemiker, ausgezeichnet bewährt, nach mehrmonatlichem fleissigem Gebrauch sind die Nickelbleche noch völlig blank, während Eisenbleche in viel kürzerer Zeit sich mit Rost bedeckt hatten. Das entwickelte Knallgas besitzt nach vielfachen Analysen 33,3 % O, ein Beweis, dass sich keine Nebenreaktionen abspielen und die Angaben zuverlässig sind. Dabei kann das Instrument ohne grössere Ausgaben in Dimen-

1) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochemie 1894. Heft 11, S. 355.

sionen ausgeführt werden, für welche sich die Verwendung von Platin der Kosten halber verbieten würde.

Metallvoltameter. In England auf die Namen Anders und Kottgen (Engl. P. Nr. 21480 von 1892), in Deutschland auf den Namen Münsberg (D. R.-P. Nr. 76722 vom 2. Febr. 1894) lautend, sind Patente ertheilt worden, welche folgenden Apparat zum Gegenstande haben.

In die Hauptleitung *A* (Fig. 2) schaltet man einen bekannten Widerstand *B* ein und parallel zu letzterem mit Hilfe der Nebenschlussleitung *DE* die Zersetzungszelle *C*. Diese Zelle ist ein einfaches, mit Deckel versehenes Gefäss aus nichtleitendem Materiale. Durch den Boden desselben ist ein, oben sich trichterförmig erweiterndes Glasrohr *F* eingeführt. Das untere und ausserhalb *C* befindliche Ende dieses Glasrohres ist geschlossen, ein an *F* sich anschliessendes Zweigrohr ebenfalls. Innerhalb des Gefässes *C* befindet sich zunächst eine als Anode dienende Quecksilberschicht. Der Strom wird derselben durch den Boden von *C* vom Drahte *D* aus zugeführt. Dann folgt der Elektrolyt *J*, die wässerige Lösung eines Quecksilbersalzes. In derselben ist an einem isolirten Metallhalter *I* die konisch gebogene Metallplatte *H* als Kathode aufgehängt. Dieselbe besteht aus Platin (?) und ist durchlocht, um einer freien Cirkulation des Elektrolyten möglichst wenig Widerstand entgegenzusetzen. Der Halter *I*, welcher durch den Deckel von *C* hindurchgeführt ist, stellt die Verbindung des Konus *H* mit der Leitung *E* her.

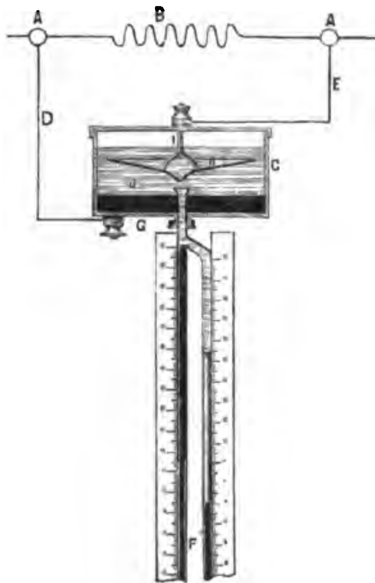


Fig. 2.

Bei Stromverbrauch in der Hauptleitung wird ein bestimmter Theil ($^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$) des Gesammtstromes durch das Gefäss *C* hindurchgehen. An der Kathode *H* scheidet sich Quecksilber aus. Selbstverständlich wird eine entsprechende Menge Metall bei *G* gelöst, so dass der Elektrolyt seine Zusammensetzung kaum ändert. Das an der Kathode sich abscheidende Quecksilber läuft nach der Spitze des Metallkegels zusammen und tropft von hier aus in das Rohr *F*.

Dieses ist an seinem unteren Ende mit einer nach Elektrizitäts-Einheiten oder Kosten derselben eingetheilten Skala versehen, so dass man aus der Menge des unten sich ansammelnden Quecksilbers direkt ohne Wägungen die verbrauchte Strommenge ablesen kann. Als Hülfssammelrohr ist an *F* noch ein zweites Glasrohr angeschlossen. Das Erscheinen von Quecksilber in diesem Rohre erinnert dann an eine Entleerung der Sammelrohre. Zu diesem Zwecke neigt man den Apparat so weit, bis das Quecksilber nach *C* zurückfliesst.

Einige Formen von Tauchelektroden für Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten hat F. Kohlrausch[1] beschrieben; dieselben ermöglichen es, die Leitfähigkeit eines Elektrolyts in der Weise zu bestimmen, dass man sie in die Flaschen direkt eintaucht, in denen die zu untersuchenden Flüssigkeiten enthalten sind.

1. Ebene Tauchelektroden für schlecht leitende Flüssigkeiten. Fig. 3 ($^2/_8$ nat. Grösse) erläutert dieselben wohl ausreichend. Zwei 15 mm lange, $^3/_4$ mm dicke Platindrähte, an welche die etwa quadratcentimetergrossen Elektroden aus $^1/_4$ mm dickem Blech angeschweisst sind, werden in die unteren Enden einer gläsernen Doppelkapillare eingeschmolzen. Zur Bequemlichkeit mag man die beiden Elektroden als ein zusammenhängendes Stück schneiden, umbiegen und bis auf einen kleinen zusammenhaltenden Rest an dem Knick durchfeilen. Dann kann man sie bei dem Einschmelzen mit einer (eisernen) Pincette noch gemeinsam fassen und nachher trennen und zurechtbiegen.

Schliesslich bläst man über das Doppelrohr das unten offene, oben mit einer kleinen Oeffnung versehene Schutzrohr, welches die Elektroden vor mechanischer Verletzung hütet, ausserdem aber bewirkt, dass nicht Stromlinien austreten, die von der Tiefe des Eintauchens oder der Breite der Flüssigkeit abhängen.

Die bei dem Blasen in die Röhren gelangte Feuchtigkeit beseitigt man mit der Luftpumpe.

Die Zuleitung zu den Elektroden wird, wie bei den Widerstandsgefässen von Arrhenius, durch Quecksilber vermittelt, welches man mittelst Schleudern von Luftblasen befreit. Zum ersten Einfüllen dient ein über das obere offene Ende der Doppelkapillare geschobene Stückchen Gummischlauch mit etwas Quecksilber, wel-

1) Wied. Ann. **51.** 346.

ches eindringt, nachdem man mit dem Munde oder der Wasserluftpumpe etwas Luft ausgesogen hat.

Kupferdrähte, die man oben mit Guttapercha, Marineleim, Wachs und Kolophonium oder dergl. einkittet, leiten den Strom zum Quecksilber.

Die Röhren wählt man so lang (20—30 cm), wie es die Bequemlichkeit für das Einführen in die Flaschen etc. erfordert.

Gut platinirte Elektroden von 1 mm Abstand sind für reines Wasser (100 000 Ohm im Durchschnitt) bis zu etwa $^1/_{100}$-Normal-Salzlösungen (100 Ohm im Durchschnitt) brauchbar. Das Tonminimum büsst im letzteren Falle durch die Polarisation an Schärfe ein,

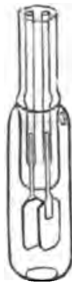


Fig. 3.

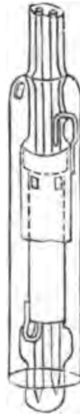


Fig. 4.



Fig. 5.

aber nicht so viel, dass man nicht noch auf $^1/_{1000}$ sicher messen könnte. Elektroden von 10 mm Abstand reichen bis etwa $^1/_{10}$ normal. Im letzteren Falle macht man, um austretende Stromlinien zu vermeiden, das Schutzrohr unten etwas länger oder enger.

Natürlich steht, ausser der etwaigen Enge der Flaschenhälse, nichts im Wege, die Dimensionen der Elektroden und die Abstände zu vergrössern, wodurch das Minimum cet. par. besser wird.

Verfügt man nur über eine kleine Flüssigkeitsmenge, so kann man dieselbe in einen Reagiercylinder füllen; man kann auch die kleine Oeffnung des Schutzrohres verstöpseln, die Vorrichtung umkehren und sie als Gefäss verwenden.

2. Cylindertauchelektroden für sehr schlecht leitende Flüssigkeiten, z. B. für Wasser (Fig. 4). Die unter 1 beschriebenen Elektroden geben bei der Untersuchung von Wasser Widerstände etwa bis 100 000 Ohm, die man ohne einen recht langen Brückendraht schlecht bestimmen kann. Grosse ebene Elektroden mit etwa 1 mm Abstand sind wegen kleiner Formveränderungen leicht inkonstant. In folgender Weise kann man diesen Uebelständen durch konzentrische Elektroden abhelfen.

Das Doppelkapillarrohr wird an einer Stelle durch Aufblasen oder durch Umlegen eines Ringes von Einschmelzglas um reichlich 1 mm verdickt. Bis unter diese Stelle schiebt man über das Rohr einen gut passenden Cylinder von dünnem Platinblech, der durch Verlöthen mit Gold leicht herzustellen ist. Macht man die Weite desselben etwas knapp, so gelingt es, unter Benutzung der immer etwas konischen Form des Glasrohres, durch Reiben mit einem blanken Eisen während des Aufschiebens den Cylinder gerade passend auszuweiten. Alsdann wird der angeschweisste Zuleitungsdraht durch eine dicht unter dem Cylinder in eine der Kapillaren geblasene Oeffnung eingeschmolzen und daselbst zugleich durch Aufblasen oder mit umgelegtem Glas eine Verdickung der Röhre bewirkt, so wie die obere. (Das nothwendige sorgfältige Kühlen ist wegen des Brüchigwerdens des Platins nicht gut in der russenden Flamme vorzunehmen. Ein gewöhnlicher Gasargandbrenner, der dicht über seinem Cylinder das Glas noch weich werden lässt, eignet sich zum Kühlen sehr gut, indem man nach und nach die Flammen kleiner dreht oder mit dem Glase höher hinaufgeht.)

Nun verfertigt man einen 15 mm längeren Cylinder aus nicht zu schwachem Blech, welcher sich über die Verdickungen schieben lässt, versieht denselben oben und unten mit einigen Löchern zur Cirkulation, schiebt ihn über, befestigt ihn nöthigenfalls durch Umbiegen seiner Enden über die Verdickungen und durch Anbinden mit Draht und schmilzt seinen Draht in die zweite Kapillare ein. Schliesslich kann ein Schutzrohr gegen mechanische Verletzungen umgelegt werden wie bei 1. Die Zuleitungen werden ebenso hergestellt wie dort.

So hergestellte Elektroden, von denen die innere 3 cm lang war, hatten eine Quecksilberkapazität von $8 \cdot 10^{-7}$ Ohm; sehr reines Wasser giebt also einen Widerstand von höchstens 10000 Ohm, der sich noch mit gewöhnlichen Mitteln bestimmen lässt. Die kleine Brücke z. B., welche Hartmann und Braun verfertigen, reicht aus. (Zeitschrift des Elektrotechnischen Vereins in Wien, Dez. 1883. Kohl-

rausch hat die Herren Hartmann und Braun veranlasst, den Widerständen ein Stück von 10000 Ohm, nach Chaperon unifilar alternirend gewickelt, hinzuzufügen.)

Allerdings müssen diese Elektroden nach der Herstellung, oder wenn sie in einer besser leitenden Flüssigkeit gewesen sind, von den zwischen die innere Elektrode und das Glas gedrungenen leitenden Theilen durch längeres Auswässern, am besten warm, befreit werden.

3. Taucheelektroden für gut leitende Flüssigkeiten (Fig. 5). Solche sind leicht anzufertigen. Man befestigt einfach zwei dünne (2 cm lange) Bleche in geeignetem Abstande (5 bis 10 cm) von einander auf dem Glasrohr, wobei es genügt, dieselben umzuwickeln und je an zwei Stellen mit dünnem Platindraht festzubinden. Die Lage wird hierdurch und durch die beiden in die Kapillaren eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte hinreichend gesichert. Die Bleche werden gut platinirt.

Die Widerstandskapazität wird durch den Abstand der Elektroden und die Weite des überzuschmelzenden Schutzrohres bestimmt, innerhalb dessen der Strom übergeht. (Die obere Oeffnung des Schutzrohres ist hier selbstverständlich nicht unterzutauchen!) Soll das Rohr für sehr gut leitende Flüssigkeiten dienen, so kann man das Schutzrohr zwischen, nicht an den Elektroden einengen, so wie in der Zeichnung.

Die Elektrodenflächen werden freilich bei dieser Gestalt nicht gleichmässig für den Strom ausgenutzt, aber die Erfahrung zeigt, dass man die gegen die Polarisation nothwendige Wirkungsgrösse mit dem Obigen erreicht.

Einen Apparat, der ursprünglich zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten konstruirt war, der sich aber auch zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten brauchbar erwies, hat W. Nernst[1] beschrieben. Das benutzte Prinzip lässt sich kurz folgendermaassen charakterisiren:

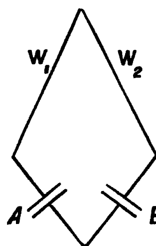


Fig. 6.

Wir gehen aus von der bekannten Brückenkombination, und zwar wollen wir gleich den einfachsten Fall nehmen. Wir haben zwei Widerstände W_1 und W_2, und wir machen diese beiden Widerstände von Anfang an gleich (Fig. 6). Wir haben einen Kondensator (A) und einen zweiten Kondensator (B), und so ist das Viereck geschlossen. Wir legen als die eine Brücke einen

1) Zeitschr. physik. Chem. **14.** 622.

Apparat, der auf Wechselströme anspricht, ganz gleich welchen, z. B. ein Telephon, und wir legen als zweite Brücke einen Apparat, der Wechselströme liefert, ganz gleich welchen, z. B. einen Induktionsapparat. Nehmen wir anstatt der Kondensatoren zwei Widerstände, so haben wir einfach die Methode von Kohlrausch zur Bestimmung der galvanischen Leitfähigkeit. Nehmen wir zwei Kondensatoren mit guten Isolatoren, so haben wir eine Methode zur Bestimmung der Kapazität, die seiner Zeit von Palaz im Laboratorium von Professor Weber in Zürich ausgearbeitet worden ist. Es arbeitet die Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten in dieser Form ganz einfach. Man nimmt einen Kondensator, beschickt ihn mit dem zu untersuchenden Dielektrikum und variirt die Kapazität des andern Kondensators. Wenn das Telephon schweigt, dann ist die eine Kapazität gleich der andern, und das Verhältniss der Kapazitäten der beiden Kondensatoren, wenn wir beide mit dem gleichen Dielektrikum beschicken, ist dann gleich dem der Dielektrizitätskonstanten der beiden Isolatoren. Diese von Palaz ausgearbeitete Methode ist brauchbar für sehr gute Isolatoren, sie versagt vollständig, sowie spurenweise Leitfähigkeit da ist. Wenn man im Kondensator A etwa Wasser als Dielektrikum einfüllt, so gelingt es nicht mehr, das Telephon zum Schweigen zu bringen, man kann die Kapazität von B variiren, soviel man will, weil bei Wasser über die dielektrische Fortpflanzungsfähigkeit der Wellen sich die galvanische Leitfähigkeit superponirt. Es gelingt jedoch, die galvanische Leitfähigkeit unschädlich zu machen, einfach indem wir an B einen Nebenschluss legen. Stellt man so ein, dass die Kapazität des einen Kondensators gleich der des andern wird und die Leitfähigkeit des Nebenschlusses gleich der des andern Kondensators (A) ist, so haben wir das, was wir wünschen: wir können vollständiges Schweigen des Telephons erzielen. Man muss also auf das Kapazitätsminimum und auf das Leitungsminimum einstellen. Das Telephon schweigt nur dann vollkommen, wenn auf beide Minima eingestellt ist, und man braucht nur an den Angaben des Kondensators die Dielektrizitätskonstante und an den Angaben des Nebenschlusses die Leitfähigkeit abzulesen. Es ist dies in gewisser Hinsicht eine Erweiterung der Kohlrausch'schen Methode. Obige Methode erlaubt aber gleichzeitig galvanische Leitfähigkeit und dielektrische Leitfähigkeit zu bestimmen.

Als variablen Kondensator verwendet Nernst einen Luftkondensator, dessen Kapazität durch Einschieben einer Glasplatte vergrössert wird; als variable Widerstände dienen mit einer Mannit-Borsäure-Lösung beschickte, gut kalibrirte Glaskapillaren, in denen

Elektroden mikrometrisch verschiebbar sind. Obige Lösung wurde deshalb gewählt, weil ihre Leitfähigkeit mit der Temperatur sich fast gar nicht ändert. Auf die konstruktiven Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden; der Apparat wird vom Universitätsmechaniker Apel in Göttingen gebaut. Einige der von Nernst bestimmten Dielektrizitätskonstanten sind, bezogen auf eine Temperatur von 18°:

Substanz	Dielektrizitäts-konstante
Benzol	2,253
Aether	4,25
Amylalkohol . . .	16,05
Aethylalkohol . . .	25,8
Wasser	79,6

In einem auf der ersten Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage weist W. Nernst[1] darauf hin, dass der oben beschriebene Apparat auch zur Bestimmung der Initialkapazität eines Voltameters brauchbar ist; benutzt man ferner anstatt eines Induktionsapparats sehr schnelle elektrische Oszillationen, wie sie bei der Entladung von Leydener Flaschen entstehen, und anstatt des Telephons eine mikrometrisch verschiebbare Funkenstrecke, so ist der obige Apparat auch zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten von Salzlösungen verwendbar, also von so guten Leitern, wie sie nach andern Methoden garnicht untersucht werden konnten.

An dieser Stelle sei schliesslich noch auf eine Anzahl einfacher Vorlesungsversuche zur Demonstration elektrochemischer Prozesse hingewiesen, die von R. Lüpke[2] beschrieben sind und die Darstellung des Magnesiums, Aluminiums, Kaliumamalgams auf elektrochemischem Wege, Demonstration des Faraday'schen Gesetzes u. s. w. betreffen; ferner besonders noch auf die von W. Borchers[3] beschriebenen Apparate zur Demonstration der Abscheidung von Magnesium, Lithium und Beryllium aus den geschmolzenen Halogenverbindungen.

1) Bericht darüber Halle 1894 bei W. Knapp.

2) Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterricht 8. 10; Chem. Centralblatt 1895 I. 77 u. 137.

3) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochemie 1894. S. 361 u. 420.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie.

Neben jenen Verfahren und Vorrichtungen, mit deren Hülfe elektrische Energie auf chemischem Wege erhalten wird, mag es gestattet sein, auch solche zu berücksichtigen, welche ohne Rücksicht auf die Art der Elektrizitätserzeugung diese Energie in einer gerade für elektrochemische Arbeiten geeigneten Form liefern.

I. Elektrische Energie aus chemischer Energie.

(Galvanische Elemente.)

1. Von Verbesserungsvorschlägen zur **Herstellung und Anordnung bekannter Elemente** sind folgende zu berücksichtigen:

Wolff (Elektrot. Z. 1894, Bd. 15, S. 123) verwirft gebrannte Braunstein-Kohle-Elektroden für Leclanché-Elemente, da beim Brennen eine Reduktion des MnO_2 stattfinde. Statt derselben sollen

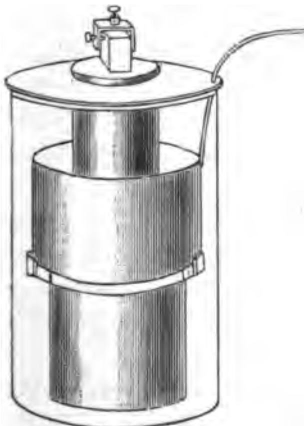


Fig. 7.



Fig. 8.

glockenähnliche, mit gekörntem Braunstein gefüllte unten verstöpselte Kohlekörper benutzt werden. Die Anode, amalgamirtes Zink, erhält Cylinderform. Sie umfasst den Kohlepol und ruht auf einem Porzellanringe, welcher wieder auf die Kohle aufgesetzt ist. An Stelle von Salmiak wird ein Salzgemisch aus 100 Theilen Salmiak, 25 Theilen

Zinkchlorid und 25 Theilen Kochsalz für die Lösung vorgeschlagen. *Wi* = 0,15 — 0,20 Ω. Potential = 1,38 — 1,45 Volt. (Fig. 7, S. 65.)

Auch Hayden's (U. S. A. P. Nr. 528669 vom 6. Nov. 1894) Erfindung besteht in einer neuen Konstruktion von Kathode und Kathodenbehälter. Eine aus porösem Materiale hergestellte, den Kathodenbehälter bildende Zelle wird durch einen Stöpsel gleichzeitig verschlossen und mit dem Deckel des Anoden- und Flüssigkeitsbehälters verschraubt. (Fig. 8, S. 65.)

Böttcher's Element ist ein konstruktiv unwesentlich verändertes Meidinger-Element (Wiedemann's Beibl. d. Annalen, Bd. 18, Heft 7. S. 773).

Das sogenannte Cupron-Element von Umbreit & Matthes ist nach eigenen Angaben dieser Firma ein verbessertes Lalande-Element. In einem viereckigen Glaskasten, der oben geschliffen und durch einen Hartgummideckel verschlossen ist, befinden sich zwei Zinkplatten und dazwischen die poröse Kupferoxydplatte. Das Gefäss ist mit 15- bis 18prozentiger Natronlauge gefüllt. Die Stromabgabe geschieht durch zwei oberhalb des Deckels befindliche vernickelte Messingklammern.

Es kann nun so lange Strom entnommen werden, als 1. noch Oxyd auf der Kupferplatte ist, 2. noch freie Alkali-Lösung, und 3. noch Zink vorhanden ist. Sind diese drei Faktoren alle vorhanden, so giebt das Element einen konstanten und dabei verhältnissmässig starken Strom ab.

Die Wiederherrichtung (Regeneration) eines entladenen „Cupron-Elementes“ ist die denkbar einfachste, es genügt, das ganze System herauszuheben, mit Wasser abzuspülen und 20 bis 24 Stunden an einen trockenen warmen Ort zu stellen, event. natürlich auch Lösung und Zink zu ersetzen, falls nöthig.

Der Zinkverbrauch ist durch viele Versuche fast genau dem theoretischen Werthe entsprechend gefunden worden, 1,20 bis 1,25 g pro Ampère-Stunde. Aetznatronverbrauch 3 g pro Ampère-Stunde. Elektromotorische Kraft 0,8 Volt, anfangs 1 — 1,1 Volt, da die porösen Platten verdichteten freien Sauerstoff enthalten.

Hertels alkalisches Kupferoxyd-Zink-Element (U.S.A.P. Nr. 519330 vom 8. Mai 1894), welches früher auch schon in Deutschland patentirt wurde (D. R. P. Nr. 72013), besteht aus dem Gefässe *A*, dem mit kupfernem Boden und kupfernen Leitungen *a* versehenen Kohlecylinder *B*, einem zweiten, in den Cylinder *B* eingefügten und mit diesem in Kontakt befindlichen Kohlecylinder *C*, der Zinkelektrode *D* und geeigneten Erregungs- bezw. depolarisirenden Füllungen. Durch die Zinkelektrode, welche aus einer Zinkblechrolle gebildet wird,

ist ein Glasstab *g* hindurchgesteckt. Letzterer dient zum Aufhängen der Elektrode in dem Kohlecylinder *C*. Die Isolation dieser beiden Apparattheile wird durch den Glasstab und Gummiringe gesichert. Der Kohlecylinder *C* ist mit einem geeigneten Boden versehen, um die Elektrode *B* vor Berührung mit von *D* abfallendem Materiale zu schützen. (Fig. 9.)

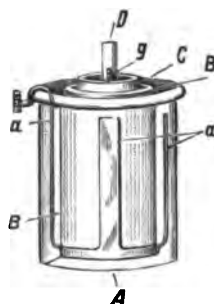


Fig. 9.

In den galvanischen Elementen von Walker, Wilkins und Lones (U. S. A. P. Nr. 524229 und 524291 vom 7. August 1894) ist die Zinkelektrode mit dem Elektrolyten in einer mittleren porösen Zelle enthalten. Ein weiterer Cylinder aus Steinzeug mit durchlochten Wandungen oder aus Drahtgeflecht umgiebt die Zelle. Der Zwischenraum zwischen beiden ist mit Kohlestücken gefüllt, zu welchen also die Luft frei zutreten kann. Diese Kohlenstücke mit den zur Stromableitung dienenden Kohlestäben oder -Platten bilden den andern Pol. Zum Auffangen der aus der porösen Zelle aussickernden Flüssigkeit sind passende Untersätze vorgesehen. — Diese Elemente bedürfen jedenfalls unausgesetzter Aufmerksamkeit.

Marcus (D. R. P. Nr. 75 834 vom 6. August 1893) gestaltet, um zur Erzeugung eines gleichbleibenden elektrischen Stromes den Elektrolyten in Umlauf zu erhalten, eine der Elektroden schraubenförmig und versetzt dieselbe in Drehung. Die Patentschrift enthält die Beschreibung und Abbildungen einiger Ausführungsformen.

Das Element von Clark (U. S. A. P. Nr. 528 286 vom 30. Oktober 1894) enthält folgende Neuerung: Ein Diaphragma, bestehend aus zwei halben Hohlcylindern, welche durch eine Bodenplatte und einen Sack zusammengehalten werden.

Bei Heil's Elemente (U. S. A. P. Nr. 523 892 vom 31. Juli 1894) steckt die an einem Blei-Leitungsstabe befestigte Silberelektrode in einem von einem Filzcylinder umgebenen, mit Kohle- und Braunsteinstücken gefüllten Leinensacke. Den Filzcylinder umgiebt ein Zinkcylinder, welcher ebenfalls mit einem Leitungsdrahte verbunden. Elektroden, Diaphragmen und ein geeigneter (!) Elektrolyt sind in ein verschliessbares Gefäss eingesetzt, durch dessen Deckel die Leitungsdrähte hindurchgeführt sind.

Trockenelement von Solomon. (U. S. A. P. Nr. 525 235 vom 28. August 1894.) Um einen Kohlestab befindet sich in einem Beutel ein Gemisch aus Braunstein, Kohle und Zinkchlorid. Diese Elektrode ist, getrennt durch eine poröse gekörnte Füllmasse, mit

einem Zinkblechcylinder in ein dicht verschlossenes Glasgefäss eingesetzt. Durch den Stöpsel ist der Kohlestab, ein mit der Zinkplatte verbundener Draht und ein Ventilationsrohr hindurchgeführt.

2. Verbesserungsvorschläge, den **Elektrolyten** betreffend sind in folgenden meist patentirten Angaben enthalten

Die Depolarisationsflüssigkeit für galvanische Elemente von Oppermann (D. R. Pat. Nr. 75 840 vom 1. Dezember 1893 ab) besteht aus einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure.

Das galvanische Element von Fullner (U. S. A. P. Nr. 522 559 vom 3. Juli 1894) enthält Zink in wässriger Pottaschelösung (1 : 7) und Kohle in poröser Zelle in einer Lösung aus 4 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Natriumnitrat in 3 Theilen Wasser

Galvanisches Element von Johnson. U. S. A. P. Nr. 522 836 vom 10. Juli 1894. Flüssigkeitskette aus Chromsäure (Mischung aus Calciumchromat und Schwefelsäure) und Salpetersäure, welche in getrennten Schichten übereinander liegen.

Element von Smith & Geer. U. S. A. Pat. Nr. 527 298 vom 9. Oktober 1894. Ein zweizelliges Chromsäureelement ohne irgend welche bemerkenswerthe Neuerung.

Die Elektrolyte und Elemente von Hewett und Longsdorf (Engl. P. Nr. 14 056 von 1893, Nr. 3674 von 1894 und U. S. A. P. Nr. 522 983 vom 17. Juli 1894) sind dem Prinzip nach bekannt, der Konstruktion nach wenig empfehlenswerth.

3. Unter den Vorschlägen, besseres oder billigeres **Elektroden-** besonders **Anodenmaterial** zu schaffen, mögen Buell's Patente erwähnt sein (U. S. A. P. Nr. 523 758 vom 31. Juli 1894). In Elementen des Typus Daniell-Meidinger soll das Zink durch Eisen ersetzt werden. — Schröder (Wiedemann's Beibl. d. Ann. Bd. 18, Heft 9, S. 937) empfiehlt eine Anzahl von Legirungen als Elektroden in Bunsen- und anderen Elementen.

Sehr lebhaft wird aber die Frage der Benutzung von Kohle und anderen natürlichen Brennstoffen zur unmittelbaren Elektrizitätserzeugung in galvanischen Elementen wieder erörtert. Den Anstoss dazu, dieses schon so oft erfolglos bearbeitete Problem von neuem wieder in Angriff zu nehmen, gab Ostwald durch einen glänzenden Vortrag auf dem Verbandstage deutscher Elektrotechniker (Zeitschr. f. Elektrot. und Elektrochemie 1894, Heft 3 und 4) über die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft. Nach Erläuterung der Nernst'schen Theorie der galvanischen Elemente begründete er unter anderem die Möglichkeit und die Grundsätze der Konstruktion von Brennstoff-Elementen wie folgt:

„Der Weg nun, auf welchem diese grösste aller technischen Fragen, die Beschaffung billiger Energie, zu lösen ist, dieser Weg muss von der Elektrochemie gefunden werden. Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert, und zwar in einem Betrage, der einigermassen im Verhältniss zu dem theoretischen Werthe steht, dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Denken wir nur, wie bei der unvergleichlich bequemen und biegsamen Vertheilung, welche die elektrische Energie gestattet, sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Russ, kein Dampfkessel, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr, denn Feuer wird man nur noch für die wenigen Prozesse brauchen, die man auf elektrischem Wege nicht bewältigen kann, und deren werden täglich weniger werden.

Wie das fragliche galvanische Element einzurichten sein wird, ist natürlich zur Zeit kaum zu vermuthen. Nur will ich auf einen wesentlichen Punkt hinweisen, der, wie ich glaube, fast immer missverstanden wird. Die Energie des galvanischen Elements entsteht aus der chemischen Energie, das ist unzweifelhaft. Aber es geht keineswegs alle chemische Energie in elektrische über; welches sind nun die Bedingungen, unter welchen dieser Uebergang so vollständig wie möglich ist? Die Antwort ist, dass nur die indirekten chemischen Vorgänge elektrisch brauchbar sind. Ich möchte diese Thatsache durch einen kleinen Versuch anschaulich machen, der, so einfach er ist, doch manchem neu und überraschend sein möchte.

Ich habe hier zwei durch einen gefüllten Heber verbundene Gläser mit Lösungen von Kaliumsulfat; in das eine Glas stelle ich einen Stab von Zink, in das andere einen von Platin. Verbinde ich beide Metalle durch ein Galvanometer, so erfolgt nur ein ganz kurz dauernder Strom, und die Galvanometernadel gelangt alsbald wieder zur Ruhe. Wir wissen, dass dies von der Polarisation herrührt, und dass man einen dauernden Strom erhalten kann, wenn man statt der neutralen Flüssigkeit eine Säure anwendet. Hier habe ich etwas Schwefelsäure; in welches von den Gläsern soll ich sie giessen, um einen Strom zu erhalten? Jeder, dem ich diese Frage gestellt habe, hat ohne Zögern geantwortet: Natürlich zum Zink, denn das Zink muss sich ja auflösen! Nun, der Umstand, dass ich die Frage überhaupt stelle, ist ein Hinweis darauf, dass die Sache sich anders verhält. Ich giesse die Säure zum Zink: keine

Wirkung! Und nun giesse ich die Säure zum Platin und die Nadel des Galvanometers fliegt an die Hemmung!

Wir kommen also zu dem absurd erscheinenden Resultat, dass wir die Säure dahin giessen müssen, wo der Stoff, auf den sie wirken soll, eben nicht ist. Dies ist ganz allgemein; ich habe vor einigen Jahren eine ganze Reihe von Versuchen veröffentlicht, in welchen ich für ganz verschiedene Reaktionen zeigte, dass immer dasselbe Prinzip massgebend ist. Das ist nicht etwa eine unvorhergesehene und unerklärliche Thatsache, sondern ich habe damals die Versuche angestellt, weil ich die beschriebenen Erscheinungen nach der Theorie, die sich damals eben erst zu bilden anfing, erwarten musste, während sie doch auf den ersten Blick wenig wahrscheinlich aussahen.

Denken wir etwas tiefer über das Wesen des Vorganges nach, so begreifen wir allerdings bald, dass sie nicht anders verlaufen können. Wenn das Zink sich auflösen soll, so muss es Ionen bilden, und nimmt dazu eine entsprechende Menge positiver Elektrizität auf. Damit dies möglich ist, muss eine gleiche Menge positiver Elektrizität die Lösung verlassen, indem eine äquivalente Menge Wasserstoff den Ionenzustand aufgiebt und sich in gewöhnliches Wasserstoffgas verwandelt. Diese Abgabe der positiven Elektrizität aus der Flüssigkeit kann nicht an der Stelle erfolgen, wo das Zink sich auflöst, denn dort findet ja die entgegengesetzte Elektrizitätsbewegung statt. Es ist also nur möglich, dass der Wasserstoff an der Kathode entweicht, wie es auch thatsächlich der Fall ist.

Aus dieser Darlegung ersehen wir, wie falsch der Weg war, den vor einigen Jahren der kürzlich verstorbene Jablochkoff einschlug, um die elektrische Energie unmittelbar aus der Kohle zu gewinnen. Er brachte die Kohle in schmelzenden Salpeter, der den Sauerstoff liefern sollte, und erhielt bei dem heftigen Verbrennungsprozess, der nun eintrat, allerdings einen Strom, aber einen so schwachen, dass an seine Verwendung nicht zu denken war. Wir sehen jetzt den Grund des Misserfolgs: der Salpeter gehört nicht an die oxydirbare Elektrode, sondern an eine, die durch den Sauerstoff nicht angegriffen wird. Wir giessen im Bunsen'schen Element die Salpetersäure doch auch nicht an den oxydirbaren Stoff, das Zink, sondern an die unter diesen Umständen nicht oxydirbare Kohle. Unser künftiges Kohleelement wird also gleichfalls das Oxydationsmittel an der Stelle, wo die zu verbrennende Kohle nicht ist, enthalten müssen und zwar muss es entweder der Sauerstoff der Luft selbst sein, oder ein in beliebiger Menge aus diesem zu erhaltendes

Oxydationsmittel. Ein solches Element würde genau denselben chemischen Prozess zeigen, wie ein gewöhnlicher Ofen: auf der einen Seite würde Kohle eingeschüttet werden, auf der anderen Seite müsste Sauerstoff zugeführt werden, und Kohlensäure würde als Produkt der Wechselwirkung entweichen. Nur muss noch ein passender Elektrolyt eingeschaltet werden, der den elektrischen Vorgang vermittelt Dieser Elektrolyt würde nur als Zwischensubstanz wirken und keinen Verbrauch erfahren.

Es ist hier nicht der Ort, die möglichen technischen Einzelheiten auseinanderzusetzen, die zu dem Ziele führen könnten, denn bis diese Aufgabe einmal ernst in Angriff genommen wird, wird noch einige Zeit vergehen. Aber dass es sich hier nicht um eine unpraktische Gelehrtenidee handelt, glaube ich allerdings annehmen zu dürfen. Denn wir haben hier in der That einen Fall, wo sich der Erfolg vollständig übersehen lässt, ebenso wie z. B. bei irgend einer mechanischen Aufgabe, und die Technik hat nur das Problem zu lösen, die billigste und beste Form zu finden, in welcher die Sache auszuführen ist."

Bald nachher veröffentlichte Brooks (Electrical Review 1894, Bd. 35) Versuche über das elektrochemische Verhalten der Kohle bei der Verbrennung. Die elektrotechnische Zeitschrift (1894, S. 550) berichtet darüber Folgendes:

Jablochkoff versuchte bereits eine elektrische Batterie dadurch herzustellen, dass er Kohle und Eisen als Elektroden in geschmolzenen Kalisalpeter eintauchte; andere versuchten es durch Eintauchen von Kohle und Nickel in eine Mischung geschmolzener Oxyde. Die Benutzung von Kalisalpeter ist unzweckmässig, indem die dabei eintretende heftige Reaktion sich der Kontrole entzieht und meistens viel Salz unnöthigerweise zersetzt wird. In allen solchen Fällen liegt die Hauptschwierigkeit darin, für die negative Platte ein geeignetes Material zu finden. Kostspielige Metalle, wie Platin, können selbstverständlich nicht in Frage kommen, während die anderen mehr oder minder leicht oxydiren, wodurch eine elektromotorische Gegenkraft entsteht und die Kontakte unwirksam werden. Man hielt lange Zeit hindurch ein Metall für nothwendig, während Brooks die Benutzung von Metallen überhaupt verwirft.

Ein anderer Punkt liegt in der Zustandsänderung der Kohle in Folge der Oxydation. Brooks hat gefunden, dass die Verbindungswärme von 1 Aequ. Kohlenstoff mit Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure (CO_2) 24 240 w ergiebt, hieraus berechnet sich eine E. M. K. von 1,05 V. Für eine so kräftige Reaktion ist dies

ein sehr geringer Werth, weil ein grosser Energiebetrag zur Umänderung des Molekularzustandes der Kohle aufgewendet wird. In Folge davon fällt die E. M. K. bei der Oxydation der Kohle zu Kohlenoxyd noch niedriger aus und wird etwa nur 0,09 V. betragen. Versuche zeigen aber, dass unter geeigneten Bedingungen eine E. M. K. von nahezu 2 V. erreicht werden kann, indem wahrscheinlich die innerlich aufgewendete Energie einen Zuschuss von Quellen erhält, die von der Reaktion selbst unabhängig sind. Kohle kann in starker, kochender Schwefelsäure als positives Element gebraucht werden, obschon die kalte Säure wenig oder gar nichts ausgiebt. Brooks hat mit Benutzung eines kleinen Stücks Platin als negativen Elements auf diese Weise eine E. M. K. von 0,22 V. erhalten.

Wenn Stangen aus Schwefelkupfer und Kohle in geschmolzenen Kalisalpeter getaucht wurden, so wurde sofort eine E. M. K. von 0,6 V. erhalten, und wenn die Reaktion etwas heftig eintrat, so zeigte das Voltmeter über 1 V. an. Das Schwefelkupfer wurde ebenso wie Kohle angegriffen, und bei Prüfung des Rückstandes fand man eine beträchtliche Menge eines unlöslichen blauen Salzes, welches als kohlensaures Kupfer erkannt wurde. Ebenso war schwefelsaures Kali in Menge vorhanden, aber merkwürdigerweise keine Spur von schwefelsaurem Kupfer.

Mit Rücksicht darauf, dass sowohl die Kohle, als auch die Sulfide angegriffen wurden, ist anzunehmen, dass es durchaus keine wesentliche Bedingung in einem Volta'schen Elemente ist, dass die eine Elektrode nicht angegriffen werde, denn nach der oben erwähnten Erfahrung können beide Elektroden aktiv sein, sobald sie keine entgegengesetzten elektromotorischen Kräfte entwickeln. Dies ist so zu verstehen, dass die an der negativen Elektrode frei werdenden Ionen sich damit verbinden müssen, anstatt im freien Zustande zu entweichen; es ist dies thatsächlich die gewöhnliche Bedingung für die Wirksamkeit einer Sekundärbatterie.

Bei einem folgenden Versuche wurden zwei Kohlenstangen anstatt einer Kohlenstange und einer Schwefelkupferstange benutzt. Eine dieser Kohlenstangen wurde in den Schmelztiegel gestellt und die andere ins Feuer gebracht und schwefelsaures Kalium ($KHSO_4$) hinzugefügt. Die im Feuer befindliche Kohle erwies sich elektrisch positiv gegenüber der Kohle im Tiegel und daher ist anzunehmen, dass die im Feuer befindliche Kohle die Stelle des Zinks in dem Volta'schen Element vertrat. Die E. M. K. stieg bis auf 1,3 V., wenn das Salz halb fest geworden war; der innere Widerstand betrug 7 Ω und die wirkliche E. M. K. etwa 1,43 V. Wenn die im

Feuer befindliche Kohlenstange beseitigt und eine Schwefelkupferstange neben die Kohlenstange im Schmelztiegel gestellt wurde, so kehrte sich die Richtung der E. M. K. um, indem die Kohlenstange im Tiegel, welche bisher zu der im Feuer befindlichen Kohlenstange negativ sich verhielt, positiv wird im Verhältniss zu dem Schwefelkupfer, wie dies aus den vorher besprochenen Versuchen sich ergab. Dies schien darauf hinzudeuten, dass zwischen dem Feuer und einer Schwefelkupferstange im Tiegel eine noch stärkere E. M. K. erhalten werden könne; praktisch war jedoch das Resultat etwa dasselbe, wie das mit den beiden Kohlenstangen erhaltene. Die Anordnung wurde dann etwa eine Stunde lang mit einer Kohlenstange im Feuer und einer im Schmelztiegel sich selbst überlassen. Bei der darauf erfolgenden Prüfung mit dem Voltmeter ergab sich, dass die E. M. K. auf 0,45 V. gesunken war, indem das Feuer nachgelassen hatte und der Inhalt des Schmelztiegels fest geworden war. Durch Einwerfen einiger Krystalle von schwefelsaurem Kali wurde die E. M. K. fast augenblicklich wieder auf 1,3 V. erhöht, wogegen dieselbe durch Einwerfen von kohlensaurem Natron ebenso rasch auf 0,3 V. herabsank.

Da das schwefelsaure Kali ($KHSO_4$) sich schliesslich in neutrales schwefelsaures Kali (K_2SO_4) umwandelt, so wiederholte Brooks den Versuch mit einer Mischung von Na_2SO_4 und K_2SO_4, welche, weil schwerer schmelzbar, durch ein Schmiedefeuer erhitzt wurde. Die Ablesung ergab etwa 0,4 V. bei Anwendung von Kohle und Schwefelkupfer im Schmelztiegel und ungefähr ebenso viel zwischen zwei Kohlen, von denen sich die eine im Feuer und eine im Schmelztiegel befand; im letzteren Falle hatte aber die E. M. K. entgegengesetzte Richtung im Vergleich zum ersteren Fall und die Kohle im Schmelztiegel wurde rasch angegriffen und wirkte wie das Zink.

Es wurde dann ein Schmelztiegel in das Schmiedefeuer gebracht, worin zuvor $KHSO_4$ geschmolzen worden war und in den festen Rückstand war eine Kohlenstange eingebettet. Die andere Kohlenstange befand sich im Feuer. Die E. M. K. steigerte sich auf kurze Zeit bis auf 1,53 V. Die Temperatur wurde etwas niedrig gehalten, wobei die E. M. K. sich für einige Zeit auf 1,35 V. erhielt, der innere Widerstand betrug 14 Ω und die wahre E. M. K. wurde zu 1,87 V. bestimmt, während der Inhalt des Tiegels nahezu fest geworden war.

Die Temperatur wurde dann stetig erhöht, bis Schmelzung eintrat. Die Ablesung ergab unter diesen Umständen 0,17 V., und zwar machte sich das Sinken der E. M. K. kurz vor Eintritt der Schmelzung bemerklich. Stangen von Schwefelkupfer und Kohle,

welche in das geschmolzene Salz eingetaucht wurden, verhielten sich wie vorher, d. h. die Kohle bildete die positive Elektrode. Die weiteren Versuche zeigten, dass die E. M. K. von der Temperaturdifferenz zwischen der Kohle im Schmelztiegel und der Kohle im Feuer abhängig ist und dass ferner das normale Sulfat keineswegs das aktive Material bildet.

Es wurde nun ein Versuch gemacht, einen etwas geringeren inneren Widerstand zu erhalten. Anstatt des Schmelzsiegels wurde ein poröser Topf von 10 cm · 4,5 cm genommen und vier miteinander verbundene Kohlenstäbe in denselben gestellt, während ein Kohlenstab in das Feuer kam. Die im Topf befindlichen Kohlenstäbe tauchten etwa 5 cm tief in das geschmolzene Salz ein. Das Voltmeter zeigte auf kurze Zeit 1,5 V., blieb dann aber für gewöhnlich auf 1,2 V. stehen, was 3 Ω Widerstand und einer E. M. K. von 1,57 V. entsprach. Diese Anordnung vermochte eine elektrische Klingel zu bethätigen. Es wurden auch Versuche mit schwefelsaurem Natron angestellt, wobei durch Erhitzen zuerst das Krystallwasser ausgetrieben und dann etwas Schwefelsäure zugefügt wurde. Die erzeugte E. M. K. betrug 1,6 V. mit einem inneren Widerstande von 5,8 Ω. Der Versuch erfordert einige Aufmerksamkeit, weil etwas zu viel Säure sofort die E. M. K. erniedrigt.

Diese Versuche scheinen es ausser Zweifel zu stellen, dass der Elektrolyt in diesen Elementen durch ein Salz $K_2SO_4 \cdot SO_3$ oder $K_2S_2O_7$ gebildet wird, welches durch die Wände des Schmelztiegels hindurchdringt und mit dem Feuer in Berührung kommt. Die Art der Zersetzung dieses Salzes ist noch nicht festgestellt. Es ist zu bemerken, dass Schwefelsäure die wirklich oxydirende Substanz ist, wobei das Kalisalz $K_2S_2O_7$ als übertragendes Medium zwischen Säure und Kohle auftritt. Der innere Widerstand ist von der Porosität des benutzten Gefässes abhängig; die besten Resultate wurden mit kleinen hessischen Schmelztiegeln aus feuerfestem Thon erzielt; die grösseren derartigen Tiegel waren weniger gut dazu geeignet.

Versuche von Borchers (Bericht über die erste Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft im Verlage von W. Knapp, Halle 1894) mit Elektrolyten in wässriger Lösung zeigten, dass die Benutzung von Kohlen als solche, der geringen Energieausbeute, der Aschenbestandtheile und der langsamen, vielleicht auch unvollständigen Lösung wegen, keine Aussicht auf Erfolg habe. Dagegen haben Versuche mit gasförmigen Brennstoffen bessere Resultate ergeben: Der benutzte Elektrolyt, eine Kupferchlorürlösung, blieb praktisch unverändert; zwar wurden mit den Versuchsapparaten

noch keine sehr starken Ströme erhalten, und würden, wenn mit verbesserten Apparaten nicht Ströme höherer elektromotorischer Kraft zu erzielen wären, die Anlagekosten für einen Grossbetrieb zu gross werden, doch ist zu berücksichtigen, dass sich Verfahren und Apparate erst in den Anfangsstadien ihrer Entwicklung befinden, und, wie in dem Vortrage schon betont wurde, zur Fortsetzung von Versuchen in der angedeuteten Richtung ermuthigen.

4. Von sogenannten **Normalelementen** für vergleichende Messungen und Prüfungen mögen die folgenden erwähnt sein:

Das Northrup-Element. U. S. A. P. Nr. 520120 vom 22. Mai 1894. (Fabrikanten Queen & Co. in Philadelphia.) Auf dem Boden eines unten zugeschmolzenen Glasrohres liegt die Kohlenelektrode *A*. In dieselbe ist ein Platindrähtchen *D* eingesetzt, welches für die Ableitung dient. Der untere Raum des Glasrohres ist bis an die obere Fläche der Kohle heran mit der depolarisirenden Paste gefüllt, die entweder ein Brei aus Jodschwefel J_2S_2 oder ein Gemisch von Quecksilberoxyd und Jod [HgO und J] ist; der letztere Depolarisator giebt eine etwas höhere elektromotorische Kraft. Die Röhre ist dann weiter mit einer Paste C aus



$$2\,AlCl_3 + 3\,ZnO + 6\,H_2O$$

bis auf $^2/_3$ gefüllt und in dieselbe ein Zinkstab *B* eingesetzt. Das Ganze wird dann zunächst mit einer zähflüssigen Masse *E* — Chatterton-Compound — vergossen und mit Gyps *F* verschlossen.

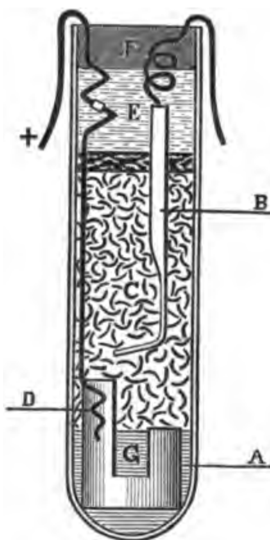


Fig. 10.

Die elektromotorische Kraft dieser Elemente wird von Northrup mit 1,35—1,40 Volt, ihr Widerstand mit 25—30 Ohm angegeben. Die Gasentwicklung soll vollständig vermieden sein.

Muirhead und Dearlove empfehlen für Cadmium-Normalelemente eine Anode aus 1 Theil Cadmium und 7 Theilen Quecksilber. Potential 1,0192 Volt. (Wiedemann's Beibl. d. Annalen, Bd. 18, Heft 9, S. 936.)

Normalelement von Weston. D. R.-Patent Nr. 75194 vom 5. Januar 1892. Der Erfinder hat die Beobachtung gemacht, dass die elektromotorische Kraft aller Cadmiumsalze sehr nahe unabhängig ist von Temperaturänderungen, und schreibt dies dem Umstande zu, dass diese Salze im kalten und im warmen Wasser gleich gut lös-

lich sind. Die Dichte der Lösung bleibt im Wesentlichen dieselbe, so dass eine Störung der elektromotorischen Kräfte in Folge von Aenderungen der Dichte ausgeschlossen ist. Die chemischen Affinitäten im Element sind innerhalb beträchtlicher Grenzen im Wesentlichen dieselben, unabhängig von der Temperatur des Elements, und es wird die sehr bemerkenswerthe Bedingung erfüllt, dass die Wirkung der chemischen Affinitäten durch die Wärme nicht merklich unterstützt wird.

Für die Einrichtung des Elementes werden nun folgende drei Methoden vorgeschlagen:

1. Man kann einen aus einer gesättigten Lösung eines Cadmiumsalzes bestehenden Elektrolyten mit Elektroden aus anderen Bestandtheilen benutzen. 2. Man kann eine cadmiumhaltige Elektrode gegenüber einer Quecksilberelektrode in Verbindung mit einem Elektrolyten aus anderem Material als Cadmiumsalz benutzen. 3. Man kann als Elektrolyt eine gesättigte Lösung eines Cadmiumsalzes in Wasser benutzen und als Elektroden Cadmiumamalgam gegenüber Quecksilber und Mercurosulfat. Dies ist die beste Anordnung für ein absolutes Normalelement, welche dem Erfinder gegenwärtig bekannt ist, und welche er in beistehend abgebildeter Form zur Ausführung gebracht hat:

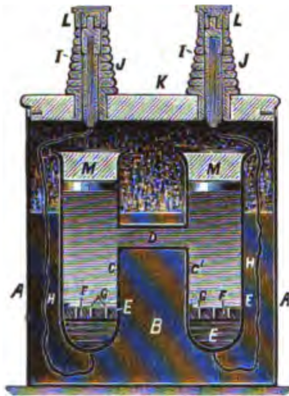


Fig. 11.



Fig. 12.

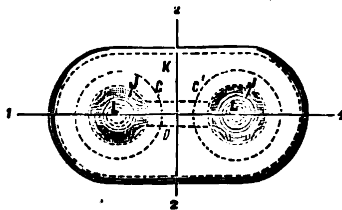


Fig. 13.

A ist ein äusseres Gehäuse, am besten aus Messingblech, von elliptischer Form. In dieses Gehäuse ist ein Holzblock *B* eingeschoben, welcher entsprechend ausgehöhlt ist, um das Glasgefäss CC^1 des Elementes aufzunehmen. Dieses Glasgefäss besteht aus zwei cylindrischen Stutzen, die durch ein Querrohr *D* miteinander verbunden sind. Die unteren Enden dieser Stutzen sind abgerundet und ihre Mündungen sind erweitert, wie dies aus der Zeichnung ersichtlich ist.

In den einen Stutzen *C* bringt man Cadmiumamalgam, in den anderen ein Gemenge von reinem Quecksilber und Mercurosulfat. Man bringt dann in jedes Gefäss oberhalb der Elektrode ein Stück Musselin oder ein anderes Stoffstück *E*, dessen Ränder aufgebogen sind. In dieses aufgebogene Stoffstück drückt man einen Kork *F*, der mit Löchern *G* versehen ist. Diese Anordnung des Korkes und des Musselins dient dazu, die Elektrodenmasse an ihrer Stelle zu halten und zu verhindern, dass sie sich mit der Lösung vermengen, wenn das Element bewegt wird. Gleichzeitig gestatten die Oeffnungen in den Korken *F* die freie Berührung zwischen der Lösung und den Elektroden. Man bringt dann in jeden Stutzen CC^1 eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung, schliesslich bringt man in die Mündungen der Stutzen geeignete Stöpsel *M* und kittet sie ein. Die Verbindungsdrähte *H* gehen durch den Boden der Stutzen CC^1 und stehen in leitender Verbindung mit den Elektroden. Sie sind mit Kupferdrähten *I* verbunden, welche in geeigneten Klemmen *J* enthalten sind. Die Klemmen *J* werden vom Kautschukdeckel *K* des Gehäuses *A* getragen. Die Klemmen *J* sind, wie gezeichnet, mit Deckkappen *L* versehen. Nachdem das Glasgefäss sich an seiner Stelle befindet, wird der Raum im Gehäuse *A* oberhalb des Blockes *B* mit einer Mischung ausgefüllt, die am besten aus Bienenwachs, Harz und Leinöl besteht; der Deckel *K* wird dann aufgesetzt und das Element bleibend geschlossen. Die elektromotorische Kraft der beschriebenen Elemente ist sehr nahe 1,019 Volt.

Herstellung von Clark'schen Normalelementen. Auf Grund eingehender Untersuchungen (Wiedemann's Annalen, Bd. 51, S. 174) über dieses Element giebt Kahle höchst beachtenswerthe Vorschriften für die Herstellung desselben (ibid. S. 204). Indem wir auf die ausführlichen, alle Einzelheiten berücksichtigenden Angaben der Originalarbeit verweisen, beschränken wir uns auf die Wiedergabe der allgemeinen Beschreibung.

Das Gefäss des Elementes besteht aus zwei vertikalen, unten verschlossenen Schenkeln, die oben zu einem gemeinsamen, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbaren Halse vereinigt sind. In den Böden der beiden Schenkel sind Platindrähte von etwa 0,4 mm Durchmesser eingeschmolzen.

Dieses Gefäss wird in verschiedener Weise gefüllt, je nachdem das Element am Orte der Herstellung benutzt werden oder zur Versendung gelangen soll.

Im ersten Falle wird in den einen der beiden Schenkel reines Quecksilber und in den anderen ein heissflüssiges, nach dem Erkalten

erstarrendes Amalgam geschüttet, das etwa 90 Theile Quecksilber und 10 Theile Zink enthält. Die Platindrähte in den Böden der beiden Röhren müssen vom Quecksilber bezw. Amalgam völlig überdeckt sein. Auf das Quecksilber wird eine etwa 1 cm hohe Schicht einer Paste gebracht, welche durch Zusammenreiben von Quecksilberoxydulsulfat und Quecksilber mit einem aus Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung gebildeten Brei gewonnen ist. Sowohl diese Paste, als auch das Zinkamalgam werden darauf mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt und sodann das ganze Gefäss soweit mit concentrirter Zinksulfatlösung gefüllt, dass beim Einsetzen des Glasstöpsels dieser jene eben berührt. Man sorge jedoch dafür, dass das Gefäss eine kleine Luftblase enthält, die dasselbe bei starker Temperaturerhöhung vor dem Zerspringen schützt. Beim endgültigen Verschlusse des Gefässes wird vor dem Einfügen des Glasstöpsels derselbe an seinem oberen Rande mit einer alkoholischen Schellacklösung bestrichen und dann fest eingedreht.

Soll das Element zur Versendung gelangen, so tritt an Stelle des Quecksilbers ein elektrolytisch amalgamirtes, kreisförmiges Platinblech von 1 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke, das mit dem durch den Boden des einen Schenkels eingeführten Platindrahte fest vernietet ist. Das Zinkamalgam bildet, wie oben, die negative Elektrode und wird mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt. Der übrige Inhalt des Gefässes wird mit der Quecksilberoxydulsulfat-Paste soweit gefüllt, dass beim Verschlusse des Elementes durch Einsetzen des Glasstöpsels dieser die Paste eben berührt. Der endgültige Verschluss des Gefässes wird in der oben angegebenen Weise hergestellt.

II. Elektrische Energie für chemische Zwecke.

1. Dynamos.

Eine neue Dynamomaschine nach Vorschriften von Borchers wurde in der königlichen Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg aufgestellt. In dem heutigen metallurgischen Laboratorium und Hörsaale sind ausser analytischen Arbeiten Versuche so mannigfaltiger Art auszuführen, dass eine einzige der bisher gebauten Dynamomaschinen den ebenso verschiedenartigen Anforderungen an die Stromverhältnisse nicht mehr gewachsen ist. Die Analyse durch

Elektrolyse, die elektrolytische Zerlegung grösserer Mengen feurig-flüssiger oder wässrig-flüssiger Metallverbindungen, das elektrische Schmelzen, Löthen, Schweissen, Tempern, jede dieser Operationen erfordert mit Rücksicht auf Stromspannung und Stromstärke die Erfüllung besonderer Bedingungen.

Allen diesen Anforderungen durch eine einzige Maschine gerecht zu werden, wählte man folgende von der Firma Max Schorch & Comp., Rheydt, ausgeführte Konstruktion:

Der Anker der Maschine ist mit zwei getrennten Wickelungen versehen, von welchen jede nach einem besonderen Kollektor geführt ist. Die Bürsten stehen durch Leitungskabel mit einem Serienschalter in Verbindung. Letzterer gestattet die Benutzung einer einzelnen Wickelung und ermöglicht deren Parallel- oder Hintereinanderschaltung. Es lässt sich dadurch einmal die Stromstärke, zweitens die Stromspannung verstärken.

Wie der Anker, so sind auch die Magnete mit zwei Sonderwickelungen bedacht, welche, ebenfalls unter Vermittelung eines Serienschalters, einzeln, parallel oder hintereinander als Nebenschlüsse an den Stromkreis geschaltet werden können. Selbstverständlich wird dadurch die Intensität des magnetischen Feldes entsprechend beeinflusst, so dass durch Kombination der verschiedenen Schaltungen die verschiedenartigsten Ströme erhalten werden können. Einige bei 1200 Ankerumdrehungen in der Minute erhaltene Messungsresultate mögen die Mannigfaltigkeit in der Leistung der Maschine bezeugen:

I.	4	bis	6	Volt,	120	Ampère
II.	10	„	15	„	60	„
III.	25	„	30	„	30	„
IV.	50	„	60	„	15	„

Nimmt man schliesslich noch einen Nebenschluss-Regulirwiderstand zu Hülfe, wie er gewöhnlich den Nebenschluss- und Compound-Dynamos beigegeben wird, so ist es klar, dass man über alle Spannungen bis 60 Volt und alle Stromstärken bis 120 Ampère verfügen, also auch jeden für die Metallurgie, chemische und Maschinentechnik in Frage kommenden Versuch ausführen kann.

Für analytische Arbeiten ist es natürlich nicht rathsam, den Strom dieser Maschine direkt zu benutzen. Für diese Zwecke genügen kleine Akkumulatorenbatterien, die sich von dieser wie von jeder andern Gleichstromquelle ja leicht laden lassen.

2. Verschiedene Stromquellen in Verbindung mit Akkumulatoren.

In Fällen, wo eine Dynamomaschine nicht verfügbar ist und die Mittel beschränkte sind, bringt Heim (Ber. über d. 1. Jahresvers. d. deutschen elektrochem. Ges. 1894, S. 50) Kupferelemente des Typus Meidinger in Verbindung mit einer Akkumulatoren-Batterie in Vorschlag. Für 1000 bis 1200 Ampère-Stunden jährlich werden 150 kg Kupfervitriol und 30 kg Zink verbraucht, so dass sich die Unterhaltungskosten auf etwa 85 Mark belaufen. Heim weist darauf hin, dass diese Art der Stromerzeugung auch in Telegraphenämtern bereits ausgedehnte Anwendung gefunden hat. Die Meidinger-Elemente arbeiten bekanntlich am vortheilhaftesten, wenn sie auf ihre volle Leistungsfähigkeit beansprucht werden, in diesem Falle also dauernd zur Ladung von Akkumulatoren dienen, denen der Strom dann nach Bedarf entnommen wird.

Schmidt (Chem. Ztg. 1894, S. 468) empfiehlt zu diesem Zwecke eine aus vier Zellen bestehende Akkumulatorenbatterie, welche in einem mit Schaltbrett versehenen Holzkasten so angeordnet ist, dass die Zellen beliebig geschaltet werden können.

Akkumulatoren.

1. Bleiakkumulatoren.

Ueber die Theorie der Bleiakkumulatoren (s. auch S. 27) nach Darrieus berichtet Schoop eingehend in der Z. f. Elektrot. u. Elektroch. (1894, Heft 9). Demnach entsteht beim Laden an der einen Elektrode Ueberschwefelsäure, welche die Bleioxyde und das etwa vorhandene Bleisulfat sämmtlich in Bleisuperoxyd überführt. Sobald dies erfolgt ist, zersetzt sich die entstehende Ueberschwefelsäure in gewöhnliche Schwefelsäure und Sauerstoff, welcher als Gas entweicht und dadurch die vollendete Ladung der Superoxyd-Elektrode anzeigt. — Auf der negativen Platte findet eine Reduktion des Bleisulfates zu Bleischwamm und wenn diese beendigt, Occlusion geringer Mengen Wasserstoff durch den Bleischwamm statt. Schliesslich tritt der Wasserstoff als freies Gas auf und zeigt dadurch die beendete Ladung an. — Beim Entladen wird zuerst der occludirte Wasserstoff zu Wasser oxydirt und die vorhandene Ueberschwefel-

säure zu gewöhnlicher Schwefelsäure reduzirt. Diesem Vorgange entspricht die anfänglich erhöhte elektromotorische Kraft des Sammlers. Darauf vollzieht sich auf der negativen Platte die Oxydation eines Theiles des Bleischwamms zu Bleisuboxyd unter gleichzeitiger Zersetzung des Suboxyds durch den Elektrolyt in metallisches Blei und Bleisulfat. Auf der positiven Platte wird Bleisuperoxyd in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt, welche sich im Verlauf der Zeit mit Schwefelsäure theilweise in Bleisulfat umwandeln. Diese letztere Sulfatirung wird durch die Kombination PbO_2, PbO, H_2SO_4 herbeigeführt und hat die als „Lokalaktion" längst bekannte freiwillige Entladung der positiven Platte zur Folge. Sie hört erst auf, wenn kein Bleisuperoxyd mehr zugegen ist und erklärt, weshalb sich Superoxyd-Elektroden vollkommen in Bleisulfat verwandeln können.

Indem er dann auf die Ursachen des allmählichen Zerfalles der Superoxyd-Elektroden eingeht, kommt er zu dem Schlusse, die Ueberschwefelsäure sei das wirksame Agens, welchem neben den wichtigsten Funktionen im Akkumulator auch die schliessliche Vernichtungsarbeit in den Superoxydelektroden zuzuschreiben sei.

Die Fortschritte der Akkumulatorentechnik betreffend, ist es begreiflich, dass es sich mit Rücksicht auf das bevorstehende Erlöschen der Faure-Patente „überall regt". Unter den Patenten auf dem Gebiet der praktischen Elektrochemie treten diejenigen für Akkumulatoren ganz besonders hervor. Sie scheiden sich in folgende Richtungen:

1. Neuerungen an Trägern für die aktive Masse.

Hough & March (Engl. Pat. Nr. 3734 von 1893) füllen die Rahmen der Akkumulatorenplatten mit einem Gemisch von Glätte und einem geeigneten Bindesalz in trockenem Zustande. Eine Anzahl der so erhaltenen Platten wird, durch Filzplatten getrennt und damit zusammengeklemmt, in Wasser gelegt, damit das Glätte-Salzgemisch erhärte. Um nun beim Formiren der Platten und dem damit verbundenen Ausdehnen der aktiven Masse ein Werfen und Zerbröckeln der ersteren zu verhüten, erhält der Rahmen folgende Konstruktion.

Auf einer mit nach beiden Seiten übergreifendem Rande versehenen Platte *e*, Fig. 13, werden zwei gitterartige Rahmen *d* und *f* angebracht, welche nur mit dem Plattenrande verlöthet werden. Die Gitterstäbe haben trapezförmigen Querschnitt; die breitere Basis ist nach aussen gekehrt. Die Ausdehnung der aktiven Masse senkrecht zur Mittelwand kann so ohne wesentliche Beschränkung und ohne

das aktive Masse herausfällt nach beiden Seiten hin erfolgen. Ein Werfen der Rahmen soll damit vermieden sein. Die Mittelplatte soll auch fehlen dürfen.

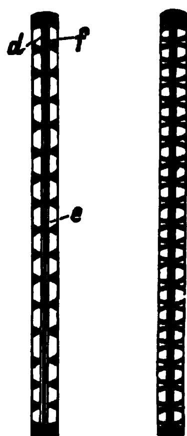


Fig. 14. Fig. 15.

Nach einer andern Konstruktion, Fig. 14, sollen schmale Metalltröge von trapezförmigem Querschnitt in horizontaler Lage in einen ein- oder mehrtheiligen Metallrahmen eingesetzt und mit den Vertikalstäben des Rahmens verlöthet werden. Jeder Rahmen erhält zwei Reihen Tröge, welche mit ihren breiten Böden nach der Mitte gerichtet sind. Die Tröge dienen zur Aufnahme der aktiven Masse, deren Ausdehnung bei dieser Anordnung nach allen Seiten ohne Störung gesichert sein soll.

Hartung (Engl. Pat. Nr. 5844 von 1893) bringt zum besseren Festhalten der aktiven Masse in einem Bleirahmen zwei sich schneidende Systeme von dreikantigen Stäben an, welche mit dem Rahmen in einem Stück gegossen werden. Die beiden Stabsysteme sind so angeordnet, dass die Basen der Stäbe beider Systeme einander gegenüberliegen. Die Querschnitte der beiden Stabsysteme stellen also Dreiecke dar, deren Grundlinien einander parallel, deren Spitzen aber in einander entgegengesetzten Richtungen liegen.

Die Trägerplatten von Franke (D. R.-P. Nr. 76698 vom 26. Okt. 1894) bestehen aus Ringkörpern, welche durch Steifen und Streben in ihrer Lage gehalten werden.

Rousseau (Engl. Pat. Nr. 13274 von 1893) giesst zunächst Bleiplatten mit nach beiden Seiten vorspringenden Rippen von dreieckigem Querschnitte. Diese Rippen erhalten nun von der Spitze aus Längseinschnitte in der Richtung gegen die Basis. Nach Einbringen der aktiven Masse werden dann die so gespaltenen Rippen nach beiden Seiten auf die aktive Masse übergreifend umgebogen und fest auf letztere aufgeklopft.

Sorley und Pumpelly (U. S. A. P. Nr. 467522 vom 26. Juni 1894) schneiden in Platten aus Trägermetall mit Hülfe von Kreissägen Spalte ein, so dass zur Aufnahme der aktiven Masse geeignete Gitter entstehen.

Heil (U.S. A. P. Nr. 523892 vom 31. Juli 1894) verstärkt die metallischen Gitter oder Träger durch Einlagen von nicht wirksamer

Masse. Letztere werden in richtiger Stellung in die Giessform eingefügt, so dass dieselben durch das eingegossene Träger- oder Gittermetall ganz oder theilweise umschlossen werden. Das Einbringen der wirksamen Masse geschieht in üblicher Art.

Besondere Vorzüge werden in neuerer Zeit in taschen- oder kastenförmigen Trägern gesucht. Als älteste Konstruktion scheinen die von Oblasser und Theryc zu gelten, wenn auch das deutsche Patent (Nr. 75349 vom 24. November 1892) erst im Jahre 1894 ertheilt wurde. Die Kasten sind aus Zellhorn (Kautschuk, Ebonit, Fibrolithoïd, vulkanisirter Faser oder ähnlichen Stoffen) hergestellt, sie besitzen siebartig gelochte Seitenwände, sind am Boden geschlossen, oben offen. In diese Hüllen nun wird zunächst der aus einer Platte, Stab, Rost oder ähnlichem Gebilde bestehende Leiter eingesetzt und dann um diesen die wirksame Masse entweder im plastischen oder trockenpulverförmigen Zustande eingefüllt. Im letzteren Falle taucht man die gefüllte Tasche zunächst in angesäuertes Wasser, bis sich das Trockenpulver durch Aufsaugung in eine teigartige Masse umgewandelt hat, wozu etwa eine bis zwei Minuten Eintauchdauer genügen. Etwaigen Ueberschuss an wirksamer Masse kann man aus der gefüllten Hülle mit Hülfe einer als Lehre dienenden, entsprechend bemessenen Hohlform durch Auspressen leicht entfernen. Nunmehr unterwirft man die Platte, ehe ihre wirksame Masse noch erhärtet ist, einem schwachen, aber gleichmässigen Druck, den man am zweckmässigsten mittelst einer hydraulischen Presse ausübt, so dass die wirksame Masse, ohne allzu grosse Verdichtung zu erfahren, einerseits in die kleinen Oeffnungen der Seitenwände der Tasche eindringt und durch Ausfüllen derselben sich in sehr zahlreichen Stellen mit der Tasche verankert, und andererseits in fest haftende Verbindung mit dem Leiter gebracht wird. Gleichzeitig wird durch diese Pressung der Platte auch die gewünschte äussere Form gegeben. Hiernach lässt man etwa 24 Stunden trocknen und schliesst dann die Oberseite der Hülle dicht und fest mit einem ebenfalls aus Zellhorn oder dergleichen bestehenden Deckel; gegebenenfalls kann man diese Schliessung auch vor der Pressung bewirken.

Das Einbringen der wirksamen Masse in die Tasche und ihre Verbindung mit derselben und dem Leiter kann man auch ohne Pressung in der Art bewirken, dass man die wirksame Masse in Pulverform in angesäuertem Wasser vertheilt, die Tasche, nachdem sie mit dem Leiter versehen und allseitig geschlossen worden ist, in diese Flüssigkeit einsetzt und durch Rühren derselben die wirksame Masse veranlasst, durch die siebartigen Löcher der Tasche oder Hülle

in das Innere derselben einzudringen und sich darin abzusetzen. Diese Arbeitsweise bietet den Vortheil, dass die wirksame Masse sowohl die Hülle wie auch schliesslich deren Löcher so dicht ausfüllt, dass die beschriebene Pressung fortfallen kann.[1]

In Barbier's Akkumulator (U. S. A. P. Nr. 521970 vom 26. Juni 1894) trägt ein durch Zusammenfügen von zwei flachen Bleischalen entstandener, einem Uhrgehäuse ähnlicher Bleikasten im Innern die wirksame Masse. Die Bleiwände sind durchlocht. An der Innenseite derselben befinden sich konische stachelartige Ansätze, welche die aktive Masse durchdringen und in ihrer Lage halten. (Konstruktionsprinzip der eisernen Jungfrau in der Nürnberger Folterkammer.)

Elieson (U. S. A. P. Nr. 519602 vom 8. Mai 1894) konstruirt seine Elektroden durch Aufeinanderlegen und Vereinigen mehrerer durchlochter, gewellter Metallplatten. Von mindestens drei solcher Platten verlaufen die Wellen der äusseren in gleicher Richtung. Die Wellenrichtung der inneren Platte soll die der äusseren unter rechtem Winkel kreuzen. Die Zwischenräume werden mit aktiver Masse gefüllt.

Auch Ushers Elektroden (Engl. Pat. Nr. 22311 u. 22312 von 1893) müssen wir unter diese Gruppe rechnen, sie bestehen aus vertikal stehenden Metallstäben, welche durch eine schmale horizontale Metallplatte verbunden sind. Die Rahmen besitzen also die Form einer Harke oder eines Kammes. Der horizontale Verbindungsstreifen kann sich oben oder unten befinden. Die vertikalen Stäbe sind entweder mit Nuten und Ansätzen versehen oder nach Art eines Korkziehers gedreht. Nachdem die Rahmen an beiden

---

1) Zur Ausnutzung der Theryc-Oblasser-Patente hat sich in London unter dem Namen „The International Electric Storage Ltd." eine Gesellschaft mit einem Kapital von 4000000 Mark gebildet. Dieselbe baut auf Grund der günstigen Versuchsresultate auf der Paris-Lyon-Mittelmeer-Bahn jetzt eine Lokomotive, deren Leistungsfähigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen 700 P. S. beträgt, jedoch auf 1100 P. S. gesteigert werden kann. Für Beleuchtungszwecke ist dieser Akkumulator auf genannter Strecke schon in regelmässigem Gebrauche. Seit einiger Zeit wird auch ein zwischen London und Chatham verkehrender Postpacket-Wagen, welcher von 3 oder 4 Pferden gezogen wird, durch Theryc-Oblasser-Akkumulatoren elektrisch beleuchtet — mit Rücksicht auf die schüttelnde Bewegung, in welcher sich derartige Wagen befinden, gewiss eine beachtenswerthe Leistung. Die Gesellschaft thut weitere Schritte, die Verwendung dieser Akkumulatoren zum Betriebe von Eisenbahnfahrzeugen, gewöhnlichen Wagen, Wasserfahrzeugen, für militärische Zwecke, beim Bergbau und zur Beleuchtung an Beispielen darzuthun.

Als berathender Elektrotechniker ist Prof. J. A. Fleming, als Ingenieur A. Schanschieff gewählt. B.

Seiten mit Holz- oder anderen porösen Platten bedeckt sind und die aktive Masse in die Zwischenräume zwischen den Kammzacken eingefüllt ist, wird die Platte in einer mit leicht erhärtendem Gummi, Harze etc. gefüllten flachen Pfanne befestigt. An den oberen Metalltheilen der Platten sind natürlich geeignete Ansätze für den Anschluss an die Stromleitungen vorgesehen.

Hess (U. S. A. P. Nr. 525017 u. 525018 vom 28. August 1894) belegt Gitterkörper, in die die wirksame Masse eingepresst ist, auf beiden Seiten mit durchlochten Metallplatten. Auf die Aussenseite und in die Lochungen dieser Platten wird nun mit einem Bindemittel gemischter Quarzsand gebracht, so dass die einzelnen Elektroden durch Sandkörper von einander isolirt sind.

Auch Rhetts' Elektroden (U. S. A. P. Nr. 528445 vom 30. Okt. 1894) bilden schmale, mit aktiver Masse gefüllte Kasten aus durchlochten Bleiplatten.

In Deutschland ist dieses Konstruktionsprinzip hauptsächlich in Wershovens Akkumulatoren vertreten, welche schon durch mehrere ältere Patente (Nr. 9925 u. 63880) und Gebrauchsmuster-Eintragungen (Nr. 3008, 19159, 31154) geschützt sind. Es liegen auch noch weitere Patentanmeldungen von Wershoven aus. Mögen daher diese Elektroden hier etwas eingehender beschrieben sein, und zwar an der Hand direkter Angaben des Fabrikanten (Bleiwerk Neumühl):

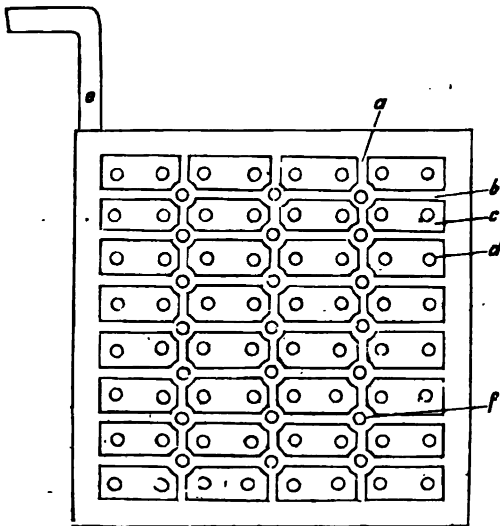


Fig. 16.

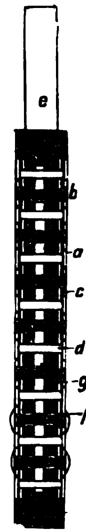


Fig. 17.

Die positive, taschenförmige Elektrodenplatte (Fig. 16 u. 17) besteht aus zwei mit einander zu einem Kasten verbundenen Deck-

platten, zwischen welche die aktive Masse eingefüllt wird. Die Deckplatten sind gitterförmig aus Rippen *a* und *b* gebildet; zwischen den Rippen *a* und *b* sind die Platten aber nicht offen, sondern mit dünnen Wänden *c* ausgefüllt. Zum Durchlassen des Elektrolytes erhalten die Platten Durchlochungen *d* normal zur Oberfläche. Die Ableitung wird durch die Innenplatte 2 bewirkt. An den Kreuzungspunkten *f* der Rippen sind die Deckplatten mittelst Bolzen verbunden. Durch diese Konstruktion ist ein Abbröckeln der Füllmasse *g*

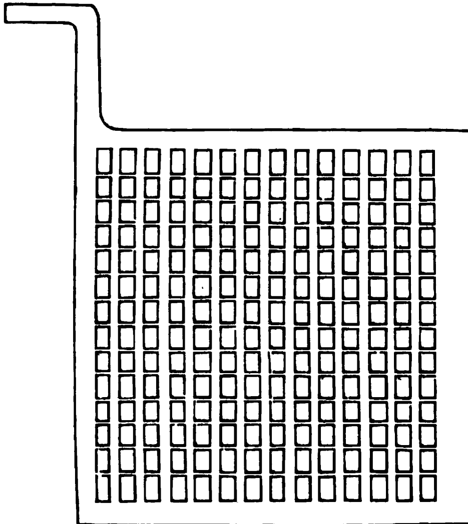


Fig. 18.



Fig. 19.

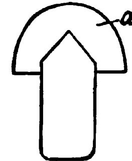


Fig. 20.



Fig. 21.

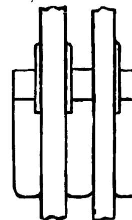


Fig. 22.

ausgeschlossen, da die Säure mit der Füllmasse nur in den Durchlochungen der Tasche in Berührung tritt, an den Oberflächen der Elektrodenplatten benetzt sie lediglich die zum Theil formirten, aber festen Flächen der Deckplatten. Die Durchlochungen gestatten ausserdem eine ungehinderte Ausdehnung des Trägers und der wirksamen Masse beim Laden, so dass ein Werfen und Biegen der Elektrodenplatten nicht eintritt. Durch die Verwendung der Innenplatte *e* ist für eine vollständige Ausnützung der wirksamen Masse gesorgt.

Die negative Elektrodenplatte besteht aus einem besonders konstruirten Gitter (Fig. 18 u. 19), bei welchem die vertikalen Rippen (*a*)

die Oberfläche (*b*) nicht normal, sondern schiefwinklig schneiden. Zur besseren Befestigung der Füllmasse (*d*) haben die Rippen *a* an der einen Seite noch einen Ansatz (*c*). Zwischen den Gitterstäben ist durch ein elektrochemisches Verfahren eine poröse Schutzdecke (*e*) hergestellt. Diese galvanische Schutzdecke bezweckt die Rippen und die Füllmasse metallisch zu verbinden und letztere vor dem Herausfallen zu schützen.

Zur Isolation der negativen und positiven Elektrodenplatten von einander werden gewöhnlich zwischen ihnen aufrechtstehende Glasröhrchen angebracht. Bei Verwendung von mehr als 2 Röhrchen zwischen zwei Platten wird der Raum zwischen diesen in zwei oder mehrere Kammern getheilt und eine freie Cirkulation des Elektrolytes gehindert.

Dieser Uebelstand wird durch die Isolirkörper Fig. 20 u. 21 beseitigt. Die Isolirungen sind oben dachförmig abgeschrägt und tragen ein Isolirplättchen *a*, um Kurzschlüsse infolge Ablagerungen unmöglich zu machen. Fig. 22 zeigt die Anordnung einer Isolirung zwischen zwei Platten.

2. Neuerungen, welche sich vorwiegend auf die wirksame Masse beziehen.

Das Streben nach möglichster Verringerung des Volumens und des Gewichts, unter gleichzeitiger Vergrösserung der Kapazität der Elektroden durch Erhöhung der Porosität der wirksamen Masse ist begreiflich genug, um näherer Begründung entbehren zu können. So fügt z. B. Scheinberger (D. R.-P. Nr. 75555 vom 12. April 1893) der aus Oxyden des Bleies bestehenden Masse im Elektrolyten lösliche Salze, besonders Natrium- und Magnesiumsulfat zu. Durch die Einwirkung der Flüssigkeit werden diese Salze gelöst, so dass mit dem Elektrolyten gefüllte Poren entstehen. Bei Verwendung von Sulfaten der Leichtmetalle als Zusatzsubstanz wird zugleich die Bildung von unlöslichem Bleisulfat in den Poren verhindert, da die Sulfate bei Zersetzung Schwefelsäure an die zu stark verdünnte Säure abgeben, welche sie bei der Entladung wieder aufnehmen.

Um die durch diesen Vorgang auseinander gerissenen Theilchen der wirksamen Masse in engere Berührung miteinander zu bringen und also die Leitungsfähigkeit zu erhöhen, werden derselben Quecksilberverbindungen, besonders Quecksilbersulfat, zugesetzt, wobei die durch die Einwirkung des Stromes gebildeten Quecksilberkügelchen die Rolle eines elektrischen Leiters übernehmen.

Trägt man die Masse in möglichst dicker Schicht auf, so kann man nahezu die gesammte Menge des Elektrolyten in derselben aufspeichern, so dass eine Art Trockensammler entsteht.

Aehnlich verfahren die Lithanode and General Electric Co. und Niblet. (Engl. Pat. Nr. 4691 von 1893.) Der aus Glätte und Ammoniumsulfat bestehenden Masse wird vor dem Einpressen in die Bleirahmen Magnesiumsulfat beigemischt. Aus den trocken gepressten, dann zwischen nasse Filzplatten gebetteten Elektroden wird nun, während sich das Ammoniumsulfat mit der Glätte zu „Lithanod" umsetzt, das Magnesiumsulfat durch Wasser ausgelaugt und so die gewünschte Porosität erzielt.

Um das nach D. R.-P. Nr. 71431 hergestellte schwammige Blei bei der späteren Handhabung, wie Auslaugen, Waschen, Mahlen etc. vor Oxydation zu schützen, wird von den Berliner Akkumulatorenwerken vorm. E. Correns & Co. (D. R.-Pat. Nr. 74905 vom 22. Nov. 1892 ab) empfohlen, der als Reduktionsbad dienenden Flüssigkeit Quecksilbersalz zuzusetzen. Auch kann man als positive Elektrode Quecksilber nehmen oder irgend eine aus Kohle oder Metallen hergestellte Anode mit Quecksilber bedecken, wobei sich letzteres auflöst und auf der negativen Elektrode (dem herzustellenden fein vertheilten Blei) niederschlägt.

Kirkpatrik, Picard und Thame (Engl. Pat. Nr. 660 von 1893) wollen Akkumulatorenplatten durch Eingiessen eines geschmolzenen Gemisches (!) von Blei und Bleisalzen (!), z. B. Bleiglanz (!), in eine erhitzte Form herstellen. Sie legen grossen Werth darauf, dass die Form vor dem Eingiessen des Blei-Bleisalzgemisches auf eine eben unter Rothgluth befindliche Temperatur gebracht ist. — Diese Erfindung würde auch ohne den Patentrechtsschutz kaum Nachahmer gefunden haben.

Boese (U. S. A. P. Nr. 517427 vom 3. April 1894, Engl. Pat. Nr. 11532 von 1892 und D. R.-P. Nr. 78865 vom 20. Sept. 1892 ab) formt Bleioxyde mit Lösungen von Theerdestillationsrückständen zu Platten und taucht diese nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in verdünnte Schwefelsäure.

3. Neuerungen, die sich auf die ganzen Elektroden beziehen, neben der Verbesserung der wirksamen Masse also auch die Anbringung derselben in den Rahmen berücksichtigen, finden sich in folgenden Erfindungen:

Pollak (D. R.-P. Nr. 75348 vom 4. Nov. 1892) arbeitet nach folgendem Verfahren zur Herstellung seiner Elektroden: Pulverisirtes

kohlensaures Bleioxyd wird mit Aetznatron oder Aetzkali zu einem harten Teig angerührt und je nach der Form der zu erzeugenden Elektroden bearbeitet. Für die Herstellung von Platten werden von diesem Teige entsprechend dicke Tafeln oder Scheiben geschnitten, die, wenn Platten ohne Kern gebildet werden sollen, auf Bleche oder Bretter, für Platten mit Kern dagegen auf eine oder beide Seiten der als Kern dienenden Platten (mit glatter oder gerauhter Oberfläche, mit oder ohne Vorsprünge, gelocht oder geflochten) gelegt, zusammengepresst und getrocknet werden. Nach dem Trocknen stellt man die Platten in eine alkalische Lösung von Aetznatron, Aetzkali, Natriumkarbonat oder dergl. Scheiben, die ohne metallischen Kern sind, werden an gut leitenden Platten befestigt und so in die alkalische Lösung gestellt; die mit leitendem Kern versehenen Platten brauchen an anderen metallischen Platten nicht befestigt zu werden. Die Reduktion geschieht entweder dadurch, dass man zwischen die zu reduzirenden Platten Zinkplatten hineinstellt und mit denselben elektrisch verbindet; oder man stellt andere eigens dazu bestimmte metallische Platten dazwischen und verbindet sie mit dem positiven Pol, die zu reduzirenden Platten mit dem negativen Pol einer Elektrizitätsquelle. Nach einiger Zeit ist das kohlensaure Bleioxyd zu metallischem Blei reduzirt. In diesem Zustande ist es aber für praktische Zwecke zu porös; es wird daher nass komprimirt, wodurch man ein festes metallisches Blei bekommt, das walz- und hämmerbar ist und einen vollständig metallisch glänzenden Schnitt aufweist. An die Platten, die ohne leitenden Kern oder mit nichtleitendem Kern gemacht sind, werden Ableitungsstreifen entweder angelöthet oder auf andere Art gut leitend befestigt, oder es werden glatte Metallplatten beiderseits mit Platten aus dem porösen Blei belegt. Es können auch Stücke von diesem porösen Blei mit Rahmen versehen oder mehrere nebeneinander in eine Form gelegt und mit Metall umgossen werden.

Solche Platten werden nun in verdünnte Schwefelsäure gestellt und durch den Strom formirt, und zwar in beiden Richtungen, falls man schnell das höchste Maass der Ladungsfähigkeit erreichen will. Das aus diesem Blei durch den Strom gebildete Superoxyd bröckelt nicht ab, es ist deshalb auch nicht nöthig, dasselbe durch besondere Gitterkonstruktionen mechanisch festzuhalten.

In Freund und Bristol's tragbarer Sammelbatterie (D. R.-P. Nr. 75152 vom 15. April 1892) besteht die aktive Masse aus Bleioxyden. Letztere werden mit Haaren oder Hartgummiwolle zu einem festen Brei geknetet. Aus dem so gewonnenen Teige werden Platten

von gewünschter Grösse ausgestochen. — In diese Platten legen die Erfinder mechanisch widerstandsfähige Leiter ein, welche zwar genügende Oberfläche besitzen müssen, um den elektrischen Widerstand der Elektroden nicht unnütz zu erhöhen, die aber der wirksamen Masse keinerlei Unterstützung geben sollen. — Die Platten werden an den Wandungen schmaler Zellen angeordnet. Keilförmige oder federnde Stäbe aus nichtleitendem Materiale halten erstere in ihren Stellungen, ohne ihrer Ausdehnung hinderlich zu sein. Die verschliessbaren, mit Säure gefüllten Zellen stehen in einem tragbaren Gehäuse. — Die Patentschrift enthält zahlreiche Ausführungsformen in Abbildungen und Beschreibungen.

Peyrusson (U. S. A. P. Nr. 52 3371 vom 24. Juli 1894) konstruirt die positive Elektrode (Fig. 23) aus vertikalen, zwischen zwei Horizontalplatten an einem centralen Metallstab befestigten Metallblättern, die negative (Fig. 24) aus einem durch zusammengefügte Wellbleche oder Stäbe gebildeten Hohlcylinder, in welchen die positive Elektrode isolirt eingesetzt wird.

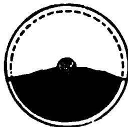


Fig. 23.

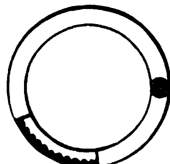


Fig. 24.

Morrison's Elektroden (U. S. A. P. Nr. 512514 vom 9. Januar 1894) bestehen entweder aus auf Rahmen befestigten Bündeln von

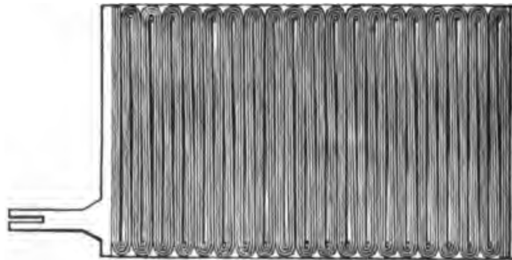


Fig. 25.

Metallband oder (U. S. A. P. Nr. 522479 vom 3. Juli 1894) aus schlangenförmig auf Rahmen aufgezogenen Metallbändern (Fig. 25).

Die Elektroden für Smith's Akkumulator (U. S. A. P. Nr. 519482 vom 8. Mai 1894) werden hergestellt, indem wiederholt Metalloxyde auf Metallplatten aufgetragen und dann mit scharfen oder spitzen Instrumenten bis zu einer gewissen Tiefe in die Metallplatte hineingearbeitet werden.

Die wirksamen Substanzen (Blei, Bleioxyde, Bleisalze u. s. w.) der Süssmann'schen Elektroden (Engl. Pat. Nr. 6780 von 1893)

werden in fein pulverisirtem Zustande unter Zumischung von Bimsteinpulver mit einer Lösung von Kautschuk oder Guttapercha in flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder Schwefelkohlenstoff angerührt, um dann auf eine Bleiplatte aufgetragen zu werden. Um die aufgetragene Masse am Abblättern zu hindern, ist die Bleiplatte zuvor mit **V**- oder **⊔**-förmigen Meisseln durchstossen. Die auf diese Weise entstehenden drei- oder viereckigen Lappen werden nach entgegengesetzten Seiten aus der Platte herausgebogen.

Dasselbe Prinzip kommt in veränderter Form in Petschel's Akkumulator (Engl. Pat. Nr. 19967 von 1893) zum Ausdruck.

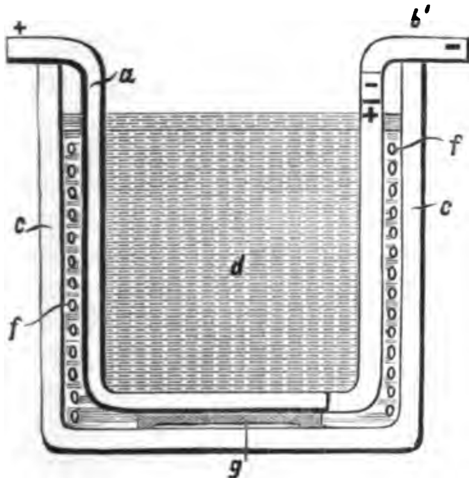


Fig. 26.

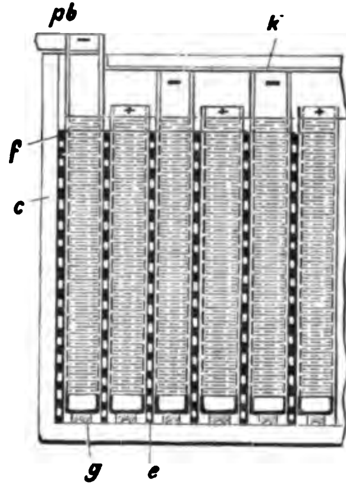


Fig. 27.

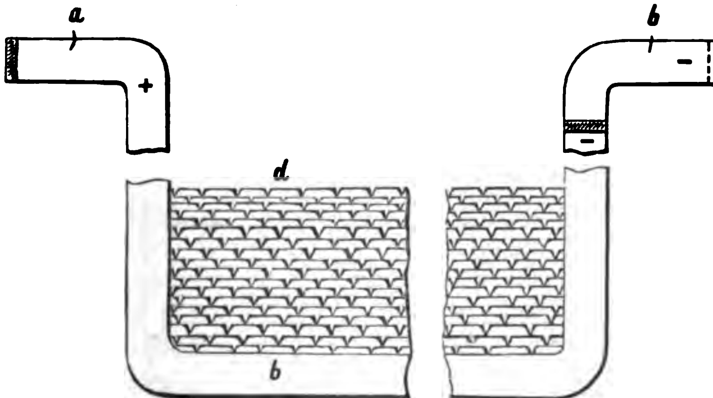


Fig. 28.

In dem Behälter *c* sind die Elektroden durch mit Lochungen *f* versehene Scheidewände *e* aus nichtleitendem Material getrennt. Die Elektroden bestehen aus Rahmen *a* und *b* und aus kleineren und

grösseren Bleiplatten *d*, welche innerhalb der Rahmen in der durch Fig. 28 dargestellten Art aufgeschichtet sind, nachdem sie zuvor nach dem Plante'schen Verfahren formirt waren. Zur Herstellung möglichst zahlreicher Berührungspunkte zwischen Rahmen und aktiver Masse haben erstere **U**-förmigen Querschnitt erhalten. Die offene Seite des **U** ist nach innen gekehrt. Zur Herstellung der Verbindungen unter den gleichartigen Elektroden werden die Rahmen *a* der Anoden an der einen Seite, die Rahmen *b* der Kathoden an der andern Seite des Behälters etwas höher geführt als die der entgegengesetzten Platten, um dann durch Querstreifen *k* untereinander verbunden zu werden, wie es aus Fig. 27 ersichtlich ist. Die Rahmen der Endelektroden werden behufs Anschluss an die Stromleitungen über den Gefässrand geführt. Sämmtliche Rahmen ruhen auf Untersätzen *g* aus nichtleitendem Materiale.

Gülcher's Elektroden (Engl. Pat. Nr. 6947 von 1894) besitzen einen aus Faserstoffen oder Geweben bestehenden Träger für die wirksame Masse. Zur Imprägnation der ersteren mit wirksamer Masse wird folgender Weg als der vortheilhafteste empfohlen. Ein Stück Wollfilz z. B. von geeigneter Form wird mit einer konzentrirten Bleizuckerlösung getränkt, um dann in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht zu werden. Auch kann man direkt eine dünne Paste von Bleisulfat benutzen, um die Filzplatte mit diesem Salze auszufüllen. Die so vorbereiteten Platten werden nun abwechselnd mit Zinkplatten in etwas geneigter Lage in einem Gefäss aufgeschichtet, welches angesäuertes Wasser oder eine schwache Salzlösung enthält. Zwischen die Zink- und Filzplatten werden Fliesspapierbogen gelegt, damit nicht beim Auseinandernehmen reduzirtes Blei durch erstere von den letzteren losgerissen wird. Die so mit Bleischwamm durchsetzten Platten brauchen dann nur gewaschen zu werden, um als negative Platten direkt, als positive nach der Oxydation durch den Strom brauchbar zu sein.

Dem Erfinder des sogenannten Bleichlorid-Akkumulators, Clement Payen, ist vom Franklin-Institut die John Scott-Prämie und Medaille verliehen worden. Die Preisrichter veröffentlichen in ihrer Begründung Folgendes über das Verfahren der Herstellung dieser Akkumulatoren: Man schmilzt ein Gemisch von Blei- und Zinkchlorid. Die Schmelze wird zu kleinen Platten ausgegossen. Für die negativen Elektroden macht man diese Platten ungefähr 20 mm^2 und 8 mm dick. Man giesst sie in Gruppen von vier Stück in der Weise, dass diese vier Platten nach dem Erkalten durch einen 3—4 mm dicken Salzstreifen zusammengehalten werden.

Für die positiven Elektroden werden runde Platten mit einem **V**-förmigen Rande gegossen. Alle diese Plättchen umgiesst man in einer geeigneten Form mit antimonhaltigem Blei unter hohem Druck. Die Rahmen mit den Chloridplatten werden nun abwechselnd und in Kontakt mit Zinkplatten in eine verdünnte Zinkchloridlösung gehängt. Das Bleichlorid wird reduzirt und das Zinkchlorid aus den Platten ausgewaschen. Es ist begreiflich, dass so ein hoher Grad von Porosität und wirksamer Oberfläche erzielt wird. — Beim Einsetzen in die Akkumulator-Zellen werden Asbestplatten zwischen die Elektroden gestellt. (Nach Journal of the Franklin Inst. 1894, Bd. 138, Heft 4, S. 241.)

4. Neuerungen, die Anordnung der Elektroden betreffend, finden wir in den Akkumulatoren von van Emon und von Poston. In ersterem (U. S. A. P. Nr. 524656 vom 14. August 1894) befindet sich die wirksame Masse in einem Gitter aus elastischem nichtleitenden Material. Die gefüllten Gitter werden nun an eine Metallplatte angelegt, so dass die wirksame Masse auf einer Seite mit dem als Stromleiter fungirenden Metalle in Berührung ist. Zwischen je zwei derartig zusammengesetzten Elektroden wird ein Rippenkörper aus elektrischem nichtleitendem Material eingefügt, dessen vorspringende Rippen die wirksame Masse in ihrem Rahmen halten und gegen die leitende Metallplatte pressen sollen. Gleichzeitig sollen durch diese Vorrichtung die Elektroden von einander isolirt werden. Eine Anzahl von Elektroden und Isolatoren wird schliesslich durch Bänder aus nichtleitendem elastischem Material zusammengefügt und in den Elektrolytbehälter eingesetzt.

In Poston's Akkumulator (U. S. A. P. Nr. 528740 vom 6. Nov. 1894) wird ein innen mit Rippen versehener Flüssigkeitsbehälter durch metallische und nichtmetallische aber poröse Platten in eine Anzahl Zellen getheilt, von welchen stets zwei mit aktivem Material gefüllte Zellen eine mit Flüssigkeit gefüllte einschliessen. Von links nach rechts anfangend würde die Anordnung also folgende sein: 1. unmittelbar an der Gefässwand liegt eine Metallplatte, die mit der Stromleitung verbunden ist; dann folgt 2. + aktive Masse, 3. poröse Platte, 4. Elektrolyt, 5. poröse Platte, 6. — aktive Masse, 7. Metallplatte, 8. + aktive Masse, 9. poröse Platte, 10. Elektrolyt, 11. poröse Platte, 12. — aktive Masse, 13. Metallplatte, 14. + aktive Masse u. s. f., bis zur letzten hinter — aktiver Masse an der rechten Gefässwand liegenden Platte, welche dann ebenfalls mit der Stromleitung verbunden wird.

II. Akkumulatoren ohne Blei und Bleiverbindungen.

1. Der alkalische Zink-Kupfer-Sammler.

Einer Abhandlung von Schoop (Z. f. Elektrot. u. Elektrochemie, 1894, Heft 4) über die Verwendung dieses Akkumulators im Trambetriebe seien folgende Einzelheiten über dieses System entnommen:

Der Zink-Sammler ist aus der als Kupferoxyd-Element von Lalande und Chaperon bekannten galvanischen Kombination entwickelt worden. Eine Zinkplatte ist Anode, Kupferoxyd, in einem eisernen Becher enthalten, Kathode und als Elektrolyt dient eine wässerige Lösung von Kalihydrat. Wenn der Stromkreis geschlossen wird, löst sich Zink auf und das Oxyd wird zuerst zu Kupferoxydul, dann zu metallischem Kupfer reduzirt. (Eine sehr klare Darstellung dieses Elements, das in Nordamerika unter dem Namen der „Edison-Lalande-Battery" in den Handel gebracht worden ist, findet sich, zusammen mit genauen Messungen, in dem empfehlenswerthen Büchlein: Primary Batteries by H. S. Carhart, Allyn & Bacon, Boston 1891.) Wenn nun im umgekehrten Sinne des Stromes, den die Zelle selbst liefert, Elektrizität in das Element geleitet wird, schlägt sich an der Zinkplatte das aufgelöste Zink wieder nieder, während das Kupfer sich zurück oxydirt. Schoop hat in einer Abhandlung im Electrical Engineer (New-York 1893/94) gezeigt, dass am ursprünglichen Lalande-Elemente diese Regeneration praktisch unmöglich ist. Erst durch die von Desmazures, Aron, Böttger, Entz, Philipps u. a. ermittelten Bedingungen ist jenes Element auch als Akkumulator brauchbar geworden.

Dem richtig geladenen Zink-Akkumulator kann in der That eine Arbeit entnommen werden, welche die des Blei-Sammlers (auf die Gewichtseinheit bezogen) um 50—100 % übertrifft. Die üblichen Sekundär-Batterien für Traktionszwecke vermögen pro Tonne Gewicht ca. 5 Pferdekräfte während 2 Stunden oder ca. $1^1/_2$ Pferde während 10 Stunden abzugeben. Die Kapazität eines Akkumulators sinkt bekanntlich, wenn die Energie der Entladung steigt. Am Anfange, wenn die Elektroden noch frisch sind und falls dieselben aus dünnen Bleiplatten bestehen, mag die Kapazität etwas grösser erhalten werden.

Es hat sich aber gezeigt, dass dünnere, als ca. 5 mm Platten, eine viel zu geringe Haltbarkeit besitzen und wegen der zu grossen Abnutzung zu theuer zu stehen kommen. Das trifft bei beiden Elektroden zu. Es ist ferner rathsam, nicht mehr als die Hälfte der

Kapazität des Blei-Sammlers auf einmal zu entladen, weil dadurch dem vorzeitigen Zerfall des aktiven Materials vorgebeugt wird. Also kann man pro Tonne Blei-Akkumulatoren etwa auf 5—7$^1/_2$ praktisch erhältliche Pferdekraftstunden rechnen. Dagegen beträgt die aus einer Zink-Kupferzelle pro Tonne realisirbare Arbeit ca. 20 Pferdekraftstunden bei einer Kraftabgabe von ca. 5 HP. oder 27 HP.-Stunden bei einer Kraftäusserung von ca. 3 HP.

Was die Haltbarkeit und Behandlung dieser Akkumulatoren betrifft, so fehlt es augenscheinlich noch an genügenden praktischen Erfahrungen, wenn auch in New-York die Wadell-Entz Co., in Deutschland die Hagener Akkumulatorenfabrik Strassenbahnbetriebe mit demselben eingerichtet haben.

Zur Herstellung poröser Kupferoxydelektroden bedient sich Schoop eines ringförmigen Ofens, dessen mittlerer, von dem Verbrennungsraum durch einen Mantel getrennter Raum für die Oxydirung der Kupferplatten dient. Zu diesem Zwecke ist in demselben eine feuerfeste Muffel aufgestellt, welche die zu oxydirenden Kupferplatten aufnimmt. Die Muffel hat über ihrem unteren Boden einen zweiten, welcher durchlöchert ist und durch welchen nach Belieben Luft oder Generatorgas zugeführt werden kann, welche dann durch den ebenfalls durchlöcherten Deckel der Muffel in den Schornstein entweichen. Der Ofen wird nun geheizt und die Muffel auf die erforderliche Wärme gebracht. Alsdann lässt man die Luft zwischen den senkrecht in der Muffel aufgestellten Kupferplatten durchströmen. Die Kupferplatten sind vorher auf Rothgluth erhitzt und bedecken sich bald mit einer Schicht Kupferoxyd. Nunmehr wird das Feuer des Ofens durch Einblasen von Dampf herabgemindert und das hierbei erzeugte Generatorgas statt der Luft durch die Muffel geführt. Es hat dies zur Folge, dass sich das Oxyd wieder zu einer porösen, fest anhaftenden Kupferschicht reduzirt.

Dieses Verfahren wird nun mehrfach mit sinkender Temperatur des Ofens wiederholt und man erhält dann auf den Kupferplatten eine feste und poröse Oxydschicht von 1$^1/_2$—3 mm Dicke.

Die Dauer einer derartigen Fertigmachung beträgt etwa drei Stunden. Die Kosten sollen sich geringer stellen als bei jedem anderen Oxydirungsverfahren und das Erzeugniss soll ein sehr befriedigendes sein.

2. Die Kupfer-Eisen-, Kadmium-Eisen- und Zinnsalz-Akkumulatoren von Glatzel scheinen sich nicht bewährt zu haben, denn der Erfinder hat seine deutschen Patente (Nr. 69603 u. 75143) verfallen lassen.

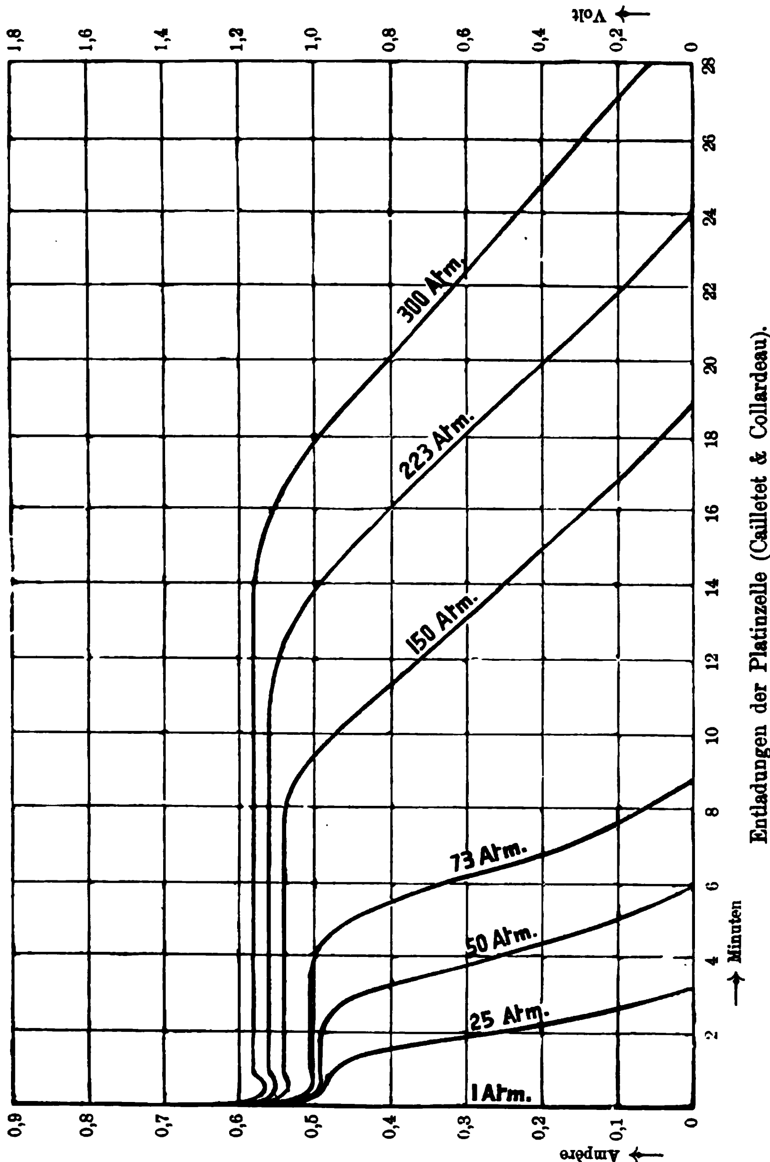
3. Gasakkumulatoren.

Sehr interessante Versuche, elektrolytisch entwickelten Wasserstoff und Sauerstoff in einem Gaselemente unter Druck zu sammeln und wieder in Wirksamkeit treten zu lassen, sind die von Cailletet und Collardeau (Comptes Rendus Nr. 20 v. 12. Nov. 1894). Man hätte erwarten können, dass Sauerstoff und Wasserstoff unter den beträchtlichen Drucken, die angewendet wurden, einige Abweichung in Bezug auf deren elektromotorisches Verhalten von demjenigen bei gewöhnlichem Atmosphärendruck zeigen würden; dass die Absorptionsfähigkeit des Platinschwammes für diese Gase nicht einfach linear mit dem Drucke sich änderte und noch anderes. Wie die kurze Beschreibung der Versuche zeigt, ist nichts hiervon zu bemerken. Technisch von Belang sind die vorliegenden Experimente, weil dieselben unzweideutig eine Frage erledigen, die schon seit manchem Jahre in der Patentlitteratur der alten und neuen Welt immer wieder auftaucht, nämlich, ob der Platinschwamm jemals zum Aufbau eines technisch brauchbaren Akkumulators Verwendung finden könne.

Die Versuche wurden in ziemlich kleinem Maassstab ausgeführt. Zur Herstellung der Elektroden, welche beide auf dieselbe Weise präparirt sind, wurden 3 g Platinschwamm in ein seidenes Beutelchen gepackt und ein Platindraht als Stromzuleitung hineingesteckt. Zwei solcher Beutelchen wurden in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10 Wasser) gestellt und diese elektrolytische Zelle selbst in einen massiven Behälter aus Stahl. Der Druck wurde durch eine hydraulische Presse erzeugt und bis auf 600 Atmosphären gesteigert. Der Bericht von Cailletet und Collardeau giebt nur Aufschluss über die „Entladung" der Zelle bei den verschiedenen Drucken. Die anfängliche elektromotorische Kraft des kleinen Platin-Akkumulators beträgt 1,80 Volt. Bei dem Gesammtwiderstande des Stromkreises von 2 Ohm sinkt die Klemmenspannung während der ersten Sekunden rasch auf ungefähr 1 Volt und bleibt nun einigermaassen stationär. Bei dieser „Arbeitsspannung", welche bemerkenswerth konstant sich erhält, dauert die Stromabgabe bis zu 20 Minuten (bei 300 Atmosphären). Der Verlauf der Stromstärke und der Klemmenspannuna sind aus den Kurven in nebenstehender Figur ersichtlich.

Der Verlauf dieser Kurven hat eine frappante Aehnlichkeit mit den bei der Entladung von Blei-Akkumulatoren beobachteten Verhältnissen. Die anfängliche Erniedrigung der Klemmenspannung und darauffolgende Erholung derselben; die annähernde Konstanz

der Potentialdifferenz während des grössten Theiles der Entladung, sogar der schliessliche Abfall der Kurven mit asymptotischem Verlauf gegen die Abscissenachse, das alles zeigen die Entladungskurven



des Blei-Akkumulators. Ja, die Analogie geht noch weiter. Cailletet und Collardeau finden, dass die Kapazität der Platinschwammelektrode geringer ist für Wasserstoff als für Sauerstoff und dass,

um den von der Anode absorbirten Sauerstoff ganz ausnutzen zu können, die Menge des Platinschwamms an der Kathode dreimal so gross gewählt werden muss. (Es ist bekannt, dass eine Bleisuperoxydplatte eine sehr viel grössere Kapazität besitzt, als die aus derselben durch Reduktion hergestellte Bleischwammplatte.) — Auch der „Nutzeffekt“ des Platinsammlers ist bestimmt und zu 95—98 % gefunden worden, d. h. von dem in die Zelle hineingesandten Stromquantum (Ampèreminuten) konnten bis 98 % wieder bei der Entladung erhalten werden.

Wie gross der Nutzeffekt, bezogen auf die elektrische Energie, ist, wird nicht angegeben.

Ausser Platin, Palladium und Gold, welche ein übereinstimmendes Verhalten zeigen, wurden noch die Metallschwämme von Silber, Zinn, Nickel und Kobalt auf gleiche Weise geprüft. Bei diesen letzten Metallen bildet sich an der Anode ein Superoxyd, und die Beobachtung konnte nur das voraussichtliche Resultat, dass hier der Druck keinerlei Einfluss auf die Kapazität solcher Anoden hat, bestätigen.

Cailletet und Collardeau betonen, dass ihre Platinzelle an Kapazität pro Gewichtseinheit dem Blei-Akkumulator beträchtlich überlegen sei. „Wenn man die Kapazität des solchergestalt behandelten Akkumulators berechnet und sie auf 1 kg Platinschwamm bezieht, findet man, dass dieselbe bei 580 Atmosphären 56 Ampèrestunden beträgt. (Man weiss, dass die Kapazität der technischen Blei-Akkumulatoren zwischen 10—20 Ampèrestunden pro Kilogramm schwankt.)“

In einer Randbemerkung geben die Autoren auf einen Einspruch von M. Mascart zu, dass die letztere Zahl allerdings nicht auf das aktive Material allein, sondern auf das Gesammtgewicht des Blei-Akkumulators Bezug habe; doch glauben sie, dass Bleisammler mit solcher Kapazität nicht sehr dauerhaft wären.

Nun giebt es allerdings Blei-Akkumulatoren, welche pro Kilogramm Gesammtgewicht 10 Ampèrestunden Kapazität haben und dabei nicht zu den unsoliden Fabrikaten gerechnet werden dürfen. Nun kann man sagen, dass das Gewicht des aktiven Materials in einer solchen Bleizelle etwa ein Fünftel des Totalgewichts betrage; es ist sofort ersichtlich, dass auf das Kilogramm aktives Material im Bleisammler 50 Ampèrestunden entfallen, also ungefähr das, was der Platinschwamm bei 580 Atmosphären Druck hat.

Wollte man den Vergleich noch genauer durchführen, so müsste derselbe wahrscheinlich zu Ungunsten des neuen Akkumulators aus-

fallen, denn bei der Unerlässlichkeit einer stromzuführenden Unterlage für den Platinschwamm, die doch wieder nur Platin sein könnte (wenn schon einmal das Blei nicht haltbar sein soll), und bei der weiteren Nothwendigkeit, dieser Unterlage genügende Oberfläche, Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit zu geben, wird klar, dass ein Platinträger viel schwerer ausfallen muss als ein Bleiträger (Platin leitet nur halb so gut als Blei und ist doppelt so schwer). Die Kosten des Platins, sowie das Gewicht des Druckgefässes kommen ebenfalls in Betracht; desgleichen die Widerstandsfähigkeit des Platins. Es ist eine Erfahrungssache, dass die Platinbleche in den Grove'schen Gaselementen mit der Zeit eigenthümlich brüchig und spröde werden; sollte dieser Uebelstand nicht auch beim Platin-Akkumulator auftreten? Vor der Hand dürften also die Akkumulatorenfabrikanten noch in keinen zu grossen Schrecken vor der neuen Konkurrenz verfallen.

Elektromagnetische Aufbereitung.

Elektromagnetische Scheide- oder Aufbereitungsapparate zur Vorbereitung von Natur- und Kunstprodukten für metallurgische und andere chemische Prozesse gewinnen mehr und mehr an Bedeutung. Das Nachsuchen neuer Patente hat zwar nachgelassen, es dürfte auch nicht leicht sein, unter den Hunderten bereits ertheilter Patente noch Lücken für neue Erfindungsansprüche zu finden, die Praxis fängt aber an, die vorhandenen Apparate nach ihrem Werthe zu sichten, so dass bald doch nur wenige Systeme das ohnehin nicht mehr stark variable Arbeitsprinzip vertreten werden.

Den interessanten Berichten von Leo (Z. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1894 Heft 2 bis 1895 Heft 14) über die Elektrotechnik im Bergbau mögen daher zunächst einige Daten über ältere, aber wirklich in Betrieb befindliche Apparate entnommen werden.

Bis zum Jahre 1892 sollen 164 Patente auf magnetische Separatoren in den Vereinigten Staaten genommen worden sein.

Die elektromagnetische Anreicherung von Eisenerzen bildet einen verwickelten Prozess, weil die Erze stets mehrere schwach magnetische Mineralien mitenthalten, welche bei der Zerkleinerung immer eine Anzahl Körner geben, die aus magnetischen und un-

magnetischen Substanzen bestehen; die richtige Behandlung und Verwendung dieser Zwischenprodukte zu treffen ist schwierig.

Auf der Tillygrube, N. Y., benutzt man Conkling-Separatoren, eine der ältesten Typen, mit Erfolg. Mr. Conkling hat eine Aufbereitungsanstalt bei Chateaugay, N. Y., eingerichtet, welche mit 16 seiner Separatoren Hunderttausende von Tonnen von Zwischenprodukten aufbereiten soll, welche seit vielen Jahren beim Betriebe einer Nassaufbereitungsanstalt sich angesammelt haben. Diese Zwischenprodukte enthalten etwa 16 Prozent Eisen und haben eine Korngrösse von 4 mm; die Aufgabe erscheint also leicht und verspricht gute ökonomische Resultate.

Der Conkling-Separator besteht aus einem schrägen endlosen Kautschukriemen, etwa 700 mm breit, welcher über zwei Scheiben läuft und unter dessen oberem Theile Elektromagnete mit alternirender Polarität angeordnet sind. Das Haufwerk wird am unteren Ende der Riemenvorrichtung aufgegeben und gleichmässig ausgebreitet; die magnetischen Körner führt der Riemen mit nach oben, die unmagnetischen dagegen spült ein Wasserstrom in entgegengesetzter Richtung fort. Die Anziehungskraft der Magnete ist stark genug, das Fortspülen der magnetischen Körner zu verhindern; dieselben folgen mit zum oberen Ende des Riemenlaufes und werden da abgeliefert. Diese ganze Separirungsvorrichtung ist höchst einfach und leicht zu betreiben, sie kann aber doch kaum mit Vortheil da in Anwendung gebracht werden, wo haltige mit unhaltigen Erzkörnern in grösserer Menge gemengt sind und das Haufwerk sozusagen nur halbmagnetisch ist.

Der Separator Buchanan's fand zuerst Anwendung zur Aufbereitung magnetischen Sandes, der in grossen Massen am Strande des Long-Islandsundes, an der Küste Süd-Kaliforniens und längs dem St. Lawrence-Flusse an seinem unteren Laufe u. s. w. vorkommt. Der gleiche Apparat ist später mit mehr oder weniger Erfolg zur Separirung von Erzen bei Port Henry, N. Y., und bei Port Oram, N. Y., in Anwendung gekommen.

Er besteht aus zwei Gusseisen-Cylindern von etwa 400 mm Durchmesser und ebenso grosser Länge, deren Zapfen in Lagern ruhen, die zugleich Elektromagnete sind; somit sind die Cylinder Pole dieser Elektromagnete.

Das rohe Erz fällt in dünnem, breitem Strome zwischen die Walzen, welche gegen 60minutliche Umdrehungen in 50 mm Entfernung von einander machen. Die magnetischen Körner werden von den Walzen angezogen; die unmagnetischen setzen ihren Fall

unter Beeinflussung durch ihr Gewicht allein fort. Da der Drehlauf die Walzen von einander entfernt, so verschwächt sich die magnetische Kraft in ihnen mehr und mehr, und sobald die Umdrehung etwa 180° erreicht, wird das Erz durch die Centrifugalkraft abgeworfen und fällt in zu seiner Aufnahme angeordnete Behälter.

Bei Port Oram sind zwei solcher Separatoren aufgestellt, einer über den andern. Sie theilen die Mängel des Conkling'schen.

Mr. Edison's Separatoren arbeiten bei Ogden, N. Y., vom technischen Standpunkte aus beurtheilt, vortrefflich. Die armen Erze, durch Brecher und Walzwerke bis auf etwa 1,5 mm Korngrösse herabgebracht, fallen in dünnem, breitem Strome vor einen sehr kräftigen Elektromagneten, der aus schwerer I-förmiger Gusseisenstange gefertigt und mit starkem, isolirtem Kupferdraht umwunden

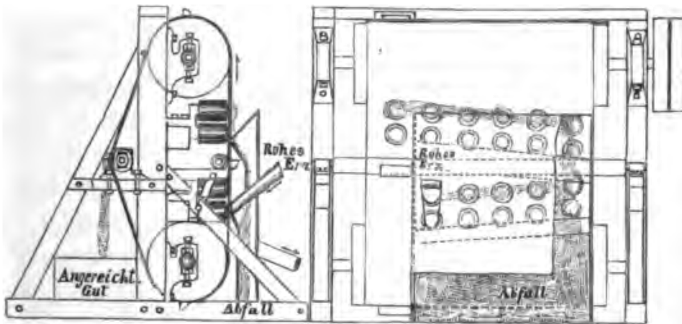


Fig. 30.

ist. Dieser Magnet misst etwa 2200 × 400 × 225 mm. Das Erzpulver tritt so in das magnetische Feld ein, dass die magnetischen Körner aus ihrer Bahn abgelenkt werden ohne doch mit dem Magnet selbst in Berührung zu kommen, während die unmagnetischen unter der Einwirkung ihres Schwergewichts verbleiben. Unter dem Magnet ist eine Scheidewand aufgestellt, die haltiges und unhaltiges Korn auseinanderhält und nach verschiedenen Behältern zwingt. Mit dieser einfachen Vorrichtung soll man ein auf 50—54 Prozent Eisen angereichertes Produkt gewinnen, während in den Abfällen nur noch 1—1,5 Prozent verloren werden. Die angereicherten Produkte (heads und middlings) im Gemenge werden nunmehr auf 0,45 mm Korngrösse weiter zerkleinert und aufs neue mit einem Separator (Fig. 30), nach anderem Prinzip konstruirt, behandelt. Ein endloser, 2200 mm breiter Riemen läuft über zwei senkrecht übereinander disponirte Scheiben an in langer Zickzacklinie vertheilten Elektromagneten mit alternirender Polarität vorbei; längs der einen Kante des Riemens

ist eine Reihe von Metallbechern in passenden Zwischenräumen voneinander festgenietet. Erz und separirtes Produkt werden auf Tragriemen zum Separator und von da weitergeführt.

Wird das rohe Erz auf den Riemen ausgeleert, so werden die magnetischen Körner sofort durch den Riemen hindurch von dem nächstliegenden Magnet angezogen; bewegt sich alsdann der Riemen weiter aufwärts, so nähert sich das häufchenweise festhängende Erz dem nächsten Magnet entgegengesetzter Polarität, der nun die Erzkörner zwingt, sich auf dem Riemen umzuwerfen. Befindet sich z. B. ein Häufchen Erzkörner mitten über einem Nordpolmagnet, so werden die Südpole der Körner angezogen und gleichzeitig ihre Nordpole abgestossen; sie weichen vom Magnet so weit als möglich ab und entfernen sich selbst von einander. Hierdurch entsteht die charakteristische Büschelform. Die angezogenen Körner gleiten nicht am Riemen herab, wenn derselbe sich aufwärts bewegt, und gelangen infolgedessen schnell unter den Einfluss des naheliegenden Südpolmagneten. Die bis dahin abgestossenen Nordpole der Erzkörner werden von diesem angezogen und die Körner legen sich auf den Riemen nieder. Bald tritt beim Weiterlaufen des Riemens eine Wiederholung von Abstossung und Anziehung der Körnerpole ein; die dabei hervorgebrachte tanzende Bewegung scheidet die tauben Körner nahezu vollständig aus und bringt dieselben zum Abfallen. Die haltigen Körner fallen nach Ueberführung über den letzten Magnetpol in die festgenieteten Metallbecher, aus denen sie auf einen Tragriemen entleert werden, welcher sie direkt auf die Eisenbahnwagen überführt.

Bei Ogden hat Mr. Edison 24 solcher sekundären Separatoren Seite an Seite aufgestellt, die das Endprodukt in bemerkenswerther Reinheit liefern; dasselbe enthält oft mehr als 70 Prozent Eisen und es werden weniger als 2 Prozent Eisen in den Abfällen verloren.

Der Edison-Separator liefert infolge der weitgetriebenen Zerkleinerung kein Zwischenprodukt; er gewährt in mehreren Beziehungen somit gute Resultate, aber nicht ohne erhöhte Kosten. Der bei seinem Betriebe entwickelte Staub ist eine arge Belästigung und schädigt die Gesundheit der Arbeiter. Eine Anlage nach Edison's System erfordert grossen Raum und ist so theuer, dass nur bedeutende Gruben sich dazu entschliessen können.

Ein von Ball-Norton konstruirter Separator hat zwei rotirende Trommeln, meist von 600 mm Durchmesser und Länge, hintereinander angeordnet in einem Kasten. Innerhalb jeder rotirenden Trommel ist eine gewisse Anzahl fester Elektromagnete von alter-

nirender Polarität an einer festen Welle eingehängt, die an gemeinsamen Sektoren befestigt sind und sich längs der ganzen Länge der Trommel hinziehen. Diese Sektoren decken ungefähr $^1/_8$ des Trommelumfanges. Unter den Trommeln sind Leitschienen angebracht, auf welchen das Erz eingebracht wird. Der Boden des Kastens ist in drei trichterförmige Abtheilungen — für Schliech, Zwischenprodukt und Abfall — getheilt. Zur Beseitigung des Erzstaubes dient ein durch einen Exhaustor hervorgebrachter starker Luftstrom, welcher dem Erze entgegengeführt wird.

Das rohe Erz wird am oberen Ende der ersten Leitschiene aufgegeben. Die nichtmagnetischen Theile desselben fallen am unteren

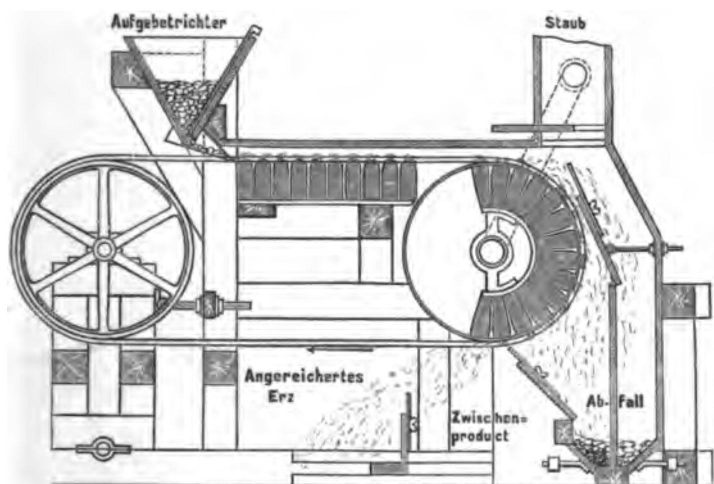


Fig. 31.

Ende derselben ab, die magnetischen werden nach der Aussenseite der Trommel angezogen so lange sie sich im Bereiche des magnetischen Feldes befinden, und dann durch die Centrifugalkraft nach der anderen Trommel geworfen, von der das Zwischenprodukt sofort infolge ihrer schnelleren Rotation beziehentlich des schwächeren Magnetismus abfällt, während der Schliech mit der Trommel weitergeht und endlich in die dafür bestimmte Abtheilung geworfen wird. Das Zwischenprodukt wird weiter zerkleinert und wiederholt zur ersten Trommel zurückgeführt, bis seine völlige Auftheilung in genügend angereichertes Erz und Abfall bewerkstelligt ist.

Der Ball-Norton'sche Separator ist sehr wirkungsvoll bei durchaus trockenen Erzen; feuchte Erze liefern bei seiner Benutzung dagegen ungenügende Resultate.

Eine Modifikation des Ball-Norton'schen Apparates ist dem Mr. Hoffmann patentirt und wird bei den Crotongruben angewendet. Hoffmann's Separator (Fig. 31, S. 103) besteht aus einer Ball-Norton'schen Trommel und einem endlosen, über eine Riemenscheibe laufenden Segeltuchriemen. Zur Vorbereitung des rohen Erzes zur Separirung sind Elektromagnete mit alternirender Polarität dicht unter der oberen wagerechten Hälfte des Riemens angeordnet. Das der Maschine zuzuführende rohe Erz wird zuerst von diesem Riementheile aufgenommen, der über die Magnete hinläuft. Eine tanzende Bewegung derselben, wie beim Edison-Separator, findet hierbei statt, bei der die nichtmagnetischen Körner abgeschieden werden und auf

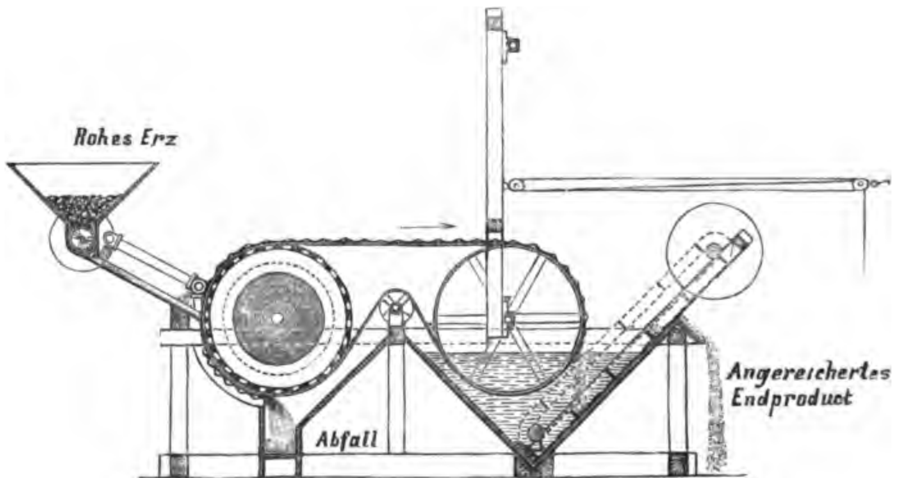


Fig. 32.

der Oberfläche der Körnerschicht verbleiben, während die magnetischen gegen den Riemen angezogen werden. Sobald die Körner die Trommel erreichen, werden die tauben leicht abgeworfen; die haltigen gehen auf den Riemen weiter, so lange sie sich im Bereiche des magnetischen Feldes befinden. Verlässt der Riemen die Trommel an ihrer unteren Seite, so werden Schliech und Zwischenprodukt ungleich schnell abgeworfen, wobei sie je nach ihrem spezifischen Gewicht und der verschieden grossen Attraktion ungleich lange Bahnen beschreiben. Dass die Trennung hierbei eine vollständige ist, darf bezweifelt werden.

Die Weldongruben, N. Y., haben Lovett-Finney-Separatoren (Fig. 32) im Betrieb. Dieser Apparat gleicht in manchen Stücken dem weiter oben beschriebenen Wenström'schen Erzscheider, obschon er mit Hülfe von Wasser arbeitet. Auch er hat eine rotirende

Trommel, deren cylindrische Umfassungswand aus isolirten Eisenstangen mit wechselnder Polarität besteht. Böden und Welle der Trommel bilden den Körper eines Elektromagneten.

Der Raum zwischen den Böden ist mit isolirtem Kupferdraht gefüllt, gewickelt in Form eines Solenoids, so dass der eine Boden den Nordpol, der andere den Südpol des Magneten bildet. Die Eisenstangen sind abwechselnd mit dem einen oder dem andern Boden verschraubt und empfangen von da die entsprechende Polarität. Damit die Erzkörner sich von der permanent magnetischen Trommel abzutrennen vermögen, läuft über diese und von da über eine Spannrolle und eine Riemenscheibe, deren untere Hälfte in einen Wasserkasten untertaucht, ein endloser Segeltuchriemen.

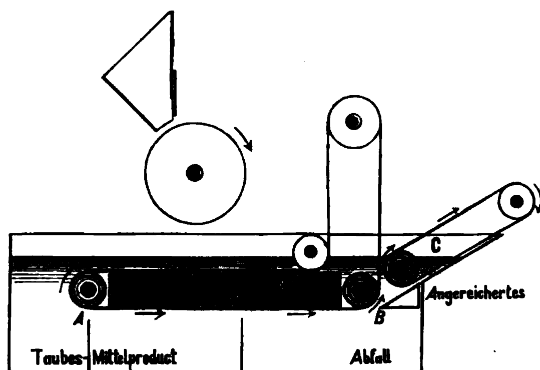


Fig. 33.

Das rohe Erz wird von einem Wasserstrom von einer geriffelten Speiserinne abgespült, welche einen Theil der Unterseite der magnetischen Trommel umfasst. Die magnetischen Körner werden von dem Segeltuchriemen weiter über die Magnete mitgenommen, während das Wasser die mitfolgenden nichtmagnetischen daraus fortspült. Sie werden vom Riemen über die Oberseite der Separatortrommel und von da über eine Riemenscheibe in einen Wasserkasten geführt, wo sie abgespült zu Boden fallen. Das angereicherte Erz wird durch ein Becherwerk aus dem Kasten genommen.

Neuerer Konstruktion ist der von Chase verbesserte Lovett-Finney-Separator (Fig. 33), in Betrieb nahe Ferrona, N. Y., auf den Arnoldgruben.

Er besitzt in hohem Grade die Vorzüge der besten älteren Separatoren und verbindet dabei äusserste Einfachheit und grosse Billigkeit. Er besteht aus einem Wasserkasten, in welchem drei walzenförmige Elektromagnete *A*, *B* und *C* rotiren; dieselben haben

10 cm oder weniger Durchmesser und gewöhnlich 90 cm Länge. Sie bestehen aus einem Cylinder aus weichem Eisen, in welchem der ganzen Länge nach zwei Vertiefungen von etwa 1 Quadratzoll Querschnitt nach einer Schraubenlinie ausgeschnitten sind; die Vertiefungen enthalten Windungen aus Kupferdraht oder Kupferband, durch welche der elektrische Strom geleitet wird, und zwar in den beiden Gängen in entgegengesetzter Richtung. Es entstehen hierdurch zwei nach einer Schraubenlinie fortlaufende, einander entgegengesetzte Pole. Ueber die Magnete ist eine Schutzkappe von Messing disponirt. Zwischen *A* und *B* ist eine Reihe (15) abwechselnd positiver und negativer Pole wagerecht angeordnet. Um *A* und *B*, sowie über eine Treib- und eine Spannrolle läuft ein 950 mm breiter Segeltuchriemen; über die magnetische Walze *C* und eine andere Treibrolle läuft ein zweiter endloser Segeltuchriemen, welcher den Schliech fortführt, nachdem derselbe von *C* vom eigentlichen Separatorriemen aufgenommen wurde. Das Erz wird in breitem, gleichmässigem Strom auf den ersten Segeltuchriemen aufgegeben, der gegen *A* in einer Tiefe von 5 cm unter der Wasserfläche in den Wasserkasten hinläuft.

Wenn die Erzkörner auf dem Riemen eintreffen, ordnen sie sich unter Einwirkung der aufwärts gerichteten Magnetpole so, dass die magnetischen unter ihnen direkt auf den Riemen zu liegen kommen. Auf dem Wege über die Walze *A* werden letztere fest gegen diese angezogen, die taube Gangart aber wird abgespült.

Tritt alsdann der Riemen unter die Magnete, so kollern die Erzkörner von Pol zu Pol, wie bei den Apparaten von Edison und Ball-Norton, und es trennt sich schon bei den ersten fünf oder sechs Wendungen das gesammte Zwischenprodukt von den reinhaltigen Körnern. Letztere werden darauf gründlich gewaschen und endlich dem anderen Riemen zugeführt, welcher den Schliech vom Separator aufzunehmen hat; Zwischenprodukt und Abfälle gehen wie beim Lovett-Finney-Separator mittelst Becherwerk weiter.

Das Zwischenprodukt wird nochmals zerkleinert und geht zum Separator zurück, wo es abermals in gleicher Weise behandelt wird, bis es in völlig fertiges Reicherz und Abfall auseinandergetheilt ist.

Es werden mit dieser Separatorenmodifikation vorzügliche Resultate erzielt, die ihr bei ihrer einfachen, starken Konstruktion und ihren geringen Betriebskosten eine ausgedehnte Verbreitung in Aussicht stellen lassen. Die Segeltuchriemen allein unterliegen dem Verschleiss und müssen erneuert werden, aber immerhin ist auch dies erst nach Monaten nöthig, Dank der schützenden Wirkung des Wassers.

Die Leistungsfähigkeit eines magnetischen Separators lässt sich nicht unmittelbar aus dem Eisengehalte der Abfälle beurtheilen, denn dieser wird bedingt durch den Gehalt an nichtmagnetischen eisenhaltigen Theilen des Erzes. Der Verlust in Form von magnetischem Oxyd in den Abfällen wird selten mehr als 3 bis 4 Prozent Eisen betragen.

Der Eisengehalt gut aufbereiteter Erze wechselt von 64 bis 71 Prozent. Wie weit die Anreicherung mit Vortheil zu treiben ist, ist eine rein ökonomische Frage, und es muss für den einzelnen Fall festgestellt werden, ob ein paar Prozente Eisen mehr die erhöhten Selbstkosten einer weiter getriebenen Zerkleinerung, die dazu erforderlich ist, bezahlen. Hämatit ist in der Regel schwach magnetisch, und bei Separirung von Erzen, welche Magnetit und Hämatit zusammen enthalten, geht derselbe meist in das, weil nicht magnetisch, abgeschiedene Material und in die Zwischenprodukte über. Durch Röstung wird auch Hämatit magnetisch, bis jetzt hat man aber noch nicht in grösserem Umfange dazu gegriffen. Die grossen Röstkosten sind gewöhnlich zu schwer belastend, als dass der heutige geringe Preis der Eisenerze sie anzulegen erlaubte.

Die Kosten der Separirung allein der Erze betragen auf die Tonne ausgeschlagen allgemein sicher nicht mehr als 5 Cts. und übersteigen wahrscheinlich niemals 10 Cts.

F. Lürmann-Osnabrück giebt in „Stahl und Eisen“ (1894, Heft 14, S. 618) nach einem Vortrage von Gromier in Saint-Pierce-d'Allevard einen sehr interessanten Bericht über eine in Allevard (Savoyen) in Betrieb befindliche Aufbereitungsanlage der Firma Schneider & Co. in Creuzot. Der dort gewonnene Spateisenstein ist durch Gangarten aus Sandstein und krystallinischen Schiefern verunreinigt. Da sich das feinere geröstete beim Sieben fallende Erzklein nicht durch nasse Aufbereitung von den Bergen trennen lässt, hat man zwischen die übrigen Aufbereitungsarbeiten eine magnetische Scheidung eingeschaltet, so dass der Betrieb sich in folgende Arbeiten zerlegt:

I. Mechanische Trennung der Gesammtförderung in Korngrössen von

über 30 mm:	unter 30 mm:
II. Handscheidung.	VI. Mechanische Trennung der verschiedenen Korngrössen.
III. Rösten in Schachtöfen.	VII. Mechanische Aufbereitung.
IV. Handscheidung.	VIII. Röstung in Flammöfen.
V. Magnetische Aufbereitung.	IX. Brikettirung.

Die „magnetischen Scheider“ bestehen aus Holzwalzen, von denen jede mit 72 Magneten besetzt ist. Diese Walzen liegen treppen-

förmig übereinander. Durch Siebbänder ohne Ende gelangt das Scheidegut von einer zur andern Walze. Der erzreiche Staub wird durch rotirende Bürsten abgestrichen. — Zur Ermöglichung der magnetischen Scheidung muss die unter III. angegebene Röstung so geführt werden, dass Eisenoxyduloxyd entsteht.

Der Bericht enthält zahlreiche Abbildungen im Texte und zwei Tafeln mit Gesammtplänen der Anlage.

Trotz aller dieser zum Theil schon seit Jahren bekannten Thatsachen haben Barton und Mc. Cormack ein Verfahren patentirt erhalten (U. S. A. Pat. Nr. 519902 vom 15. Mai 1894), welches die Röstung von unreinem Hämatit bis zur Bildung von Fe_3O_4 mit darauffolgender magnetischer Aufbereitung zum Gegenstande hat.

Vielleicht liegt die Neuerung in dem Titel des Patentes, das sie als „Raffination von Eisen“ gekennzeichnet haben.

Reese (U.S.A.Pat. Nr. 519391 vom 8. Mai 1894) will Phosphate enthaltende Eisenerze durch abwechselnde und sich wiederholende magnetische Aufbereitung und Zerkleinerung in für die Eisengewinnung brauchbare Oxyde und für Düngezwecke brauchbare Phosphate scheiden. Apparate sind nicht beschrieben.

Hervorragende Bedeutung scheint die elektromagnetische Aufbereitung für eisenhaltige Zinkerze bezw. zinkhaltige Eisenerze zu gewinnen. Nach Leo steht für die Aufbereitung Spatheisenstein führender Zink- und Bleierze auf der Grube Friedrichsegen bei Bad Ems seit 1880 eine vorzüglich bewährte Anlage in erfolgreichem Betriebe.

Das nahezu gleiche specifische Gewicht der in diesen Erzen innig verwachsenen Blende macht eine Nassaufbereitung unausführbar. Unterzieht man aber ein Gemenge von Zinkblende und Spatheisenstein einer reducirenden Röstung bei Rothgluth, so wird die Kohlensäure des Spatheisensteins ausgetrieben und dieser in Oxyduloxyd übergeführt, während die Zinkblende unverändert bleibt.

Die Röstung wird in fünfetagigen Oefen mit mechanischem Rührwerke vorgenommen, in denen es gelingt, sie in einer Weise durchzuführen, die jede Oxydation ausschliesst. Das Erz wird den Oefen in einer Korngrösse bis zu 4 mm zugeführt, und je nach der Korngrösse wird die Schnelligkeit des Rührwerks gewählt.

Die Oefen sind in Heft 12 der oben genannten Zeitschrift eingehend beschrieben.

Sobald das aus dem Ofen entfernte Röstgut auf etwa 50° C. erkaltet ist, wird es in geschlossenen Wagen nach den elektromagnetischen Scheidern befördert.

Durch Versuche ist festgestellt, dass die magnetische Separation bei dieser Temperatur besser gelingt, als wenn man das Erz den Separatoren vollständig erkaltet zuführt.

Durch ein Becherwerk wird das geröstete Erz einem Reservoir, in dem sich eine Separationstrommel von 2 und 4 mm Lochweite befindet, zugeführt; diese Separationstrommel ist angebracht, weil bei der Röstung die dickeren Körner (z. B. 3 bis 4 mm) zerspringen und das Erz infolgedessen nach der Röstung nicht mehr eine Korngrösse, sondern ein Gemisch verschiedener Korngrössen darstellt. Die Korngrössen unter 2 mm gelangen auf 2 Abtheilungen, die Korngrössen von 2 bis 4 mm auf eine Abtheilung. Jede dieser Abtheilungen besteht aus vier elektromagnetischen Separatoren. Die Korngrössen über 4 mm, welche durch Zusammenbacken des Erzes im Ofen zuweilen entstehen, werden einem Walzwerke zugeführt und gelangen durch das Becherwerk wieder in das Reservoir.

Die Konstruktion der elektromagnetischen Trennungsapparate (D. R.-Pat. Nr. 24976) ist die denkbar einfachste und deshalb ein Verschleiss derselben fast ganz ausgeschlossen. Die Bürsten, welche bei anderen Apparaten benutzt werden, oft der Erneuerung bedürfen und infolgedessen einen bedeutenden Kostenpunkt bilden, fallen bei diesen Apparaten gänzlich weg. Ein hölzernes Gerüst trägt die feststehende Achse, auf welcher ein Gussstück mit vier Elektromagneten aufgekeilt ist. Die Achse ist an beiden Enden auf ein Drittel ihrer Länge angebohrt und mündet diese Durchbohrung in eine seitwärts austretende Oeffnung. Durch diese Höhlung läuft ein isolirter Draht, welcher den Elektromagneten den Strom zuführt. Um diese feststehenden Elektromagnete rotirt eine Messingtrommel, welche auf ihrer Peripherie mit aufgelötheten Messingstäben versehen ist. Gegenüber der Messingtrommel ist ein Aufgabetrichter angebracht, aus dem das Erz durch ein Schüttelwerk zur Trommel gebracht wird. Auf beiden Seiten der Messingtrommel befinden sich Messinglager mit Riemenscheiben; durch die eine derselben wird die Trommel in Rotation versetzt und diese überträgt sich durch die andere auf eine am Schüttelwerk angebrachte Scheibe. Je nach der Korngrösse des zu separirenden Produktes muss die Entfernung des Schüttelwerkes von der Trommel gewählt werden. Der Aufgabetrichter und das Schüttelwerk sind deshalb auf einem Rahmen befestigt, der mittels einer Stellschraube der Trommel genähert oder von derselben entfernt werden kann. Es ist leicht ersichtlich, dass man bei einem Erz von 3 bis 4 mm Korngrösse eine andere Entfernung wählen muss, wie bei einem Produkte von 1 bis 2 mm. Die genaue Stellung

der Magnete wird durch eine seitlich angebrachte Hebelvorrichtung bewirkt. Die Messingtrommel macht 36 Umdrehungen, das Schüttelwerk 180 bis 200 Stösse in der Minute. Der Kraftverbrauch eines Separators beträgt 0,125 HP. Wird das zu separirende Gut durch das Schüttelwerk der Trommel genähert, so werden die magnetischen Theile (Eisenoxyduloxyd) von den Elektromagneten angezogen und auf der Peripherie der Trommel festgehalten, während das nichtmagnetische Gut (die Blende) von der Trommel in den Behälter abfällt. Durch die Rotation der Trommel gelangen die festgehaltenen Eisenerztheile — da die Elektromagnete feststehen — aus dem Bereich derselben, und fallen infolgedessen auf der anderen Seite herab.

Die so gewonnene Blende ist jedoch noch nicht hochhaltig genug, um mit Vortheil verwendet werden zu können, d. h. sie enthält noch zu viel Eisenoxyduloxyd, welches durch nochmalige magnetische Separation entfernt wird. Ebenso enthält das Eisenerz noch Blende, welche ebenfalls noch durch eine zweite Verarbeitung gewonnen wird. Zu diesem Zwecke stehen die Apparate nicht in demselben Niveau, sondern sind je zwei und zwei übereinander gestellt, und diese vier Apparate bilden dann eine abgeschlossene Abtheilung für sich. Hierdurch wird ein völlig kontinuirlicher Betrieb erzielt. Die von den beiden oberen Apparaten kommende Blende wird einem unteren Apparate, das ebenfalls von den beiden oberen Apparaten kommende Eisenerz dem anderen unteren Apparate zugeführt, so dass der eine untere nur Blende, der andere nur Eisenerz nochmals bearbeitet. Aus dieser zweiten Bearbeitung resultirt eine Blende von 38 bis 40 Proz. Zink, ein Zwischenprodukt und ein Eisenerz mit 6 bis 8 Proz. Zink; letzteres wird einer nochmaligen Separation unterworfen, durch welche ein Eisenerz mit nur 3 bis 4 Proz. Zink gewonnen wird. Diese 3 bis 4 Proz. Zink sind der einzige Verlust, der sich bei dieser Verarbeitung auf magnetischem Wege ergiebt. Sämmtliche Zwischenprodukte werden einer weiteren Abtheilung, welche aus nur zwei Separatoren besteht, das Eisenerz mit 6 bis 8 Proz. Zink ebenfalls einer besonderen Abtheilung zur nochmaligen Bearbeitung zugeführt.

Den erforderlichen Strom für die elektromagnetischen Separationsapparate liefern fünf Dynamomaschinen (20 bis 25 Ampère, 65 Volt Klemmenspannung) — drei Maschinen System „Gramme“ von Sautter, Lemonier & Co., Paris, und zwei Maschinen von Siemens & Halske, Berlin. Eine Dynamomaschine speist vier Separationsapparate; dieselben sind bei den Gramme'schen Maschinen

hintereinander, bei den Maschinen von Siemens & Halske parallel geschaltet.

Gleiche Apparate wie auf Grube Friedrichsegen stehen in Betrieb bei der Société Royal Asturiana (Spanien), bei der Cie. française de Laurium (Griechenland), bei den Mines de Pierrefitte in den Pyrenäen und Dumont frères in Sclaigneaux, Belgien.

Die nachstehend beschriebene Separirungseinrichtung nimmt ausser Elektro-Magnetismus noch Wasser in Anspruch, mit dessen Hülfe im Wesentlichen nur ein belästigendes mögliches Stauben ausgeschlossen bleibt, was bei Friedrichsegen-Grube überhaupt nicht vorkommt. Dass die abzutrennenden magnetfolgenden Theilchen bei verlangsamtem Falle im Wasser leichter magnetisch influirt werden als beim Fallen in der Luft, soll nicht bestritten werden.

Der Patentträger Beuther scheidet in Fonda de los Banos de Azufre in Ponferrada in Spanien (Leon) magnetische Theile — Eisenerz — von nicht magnetischen — Blende und taubes Gestein — indem das zu trennende Material in einen mit Wasser gefüllten Behälter eingeführt und dort an einem gebogenen Blech vorbeigeleitet wird, hinter welchem Magnete rotiren, welche die magnetischen Theile an der konvexen Seite des Bleches haften machen. Sie gleiten längs dieses Bleches hin, bis sie über einem besonderen Behälter angelangt sind; in diesen fallen jene Theilchen hinein, nachdem der Magnet den betreffenden Theil des Bleches verlassen hat. Der Beuther'sche Apparat ist in Fig. 34 dargestellt.

In einem Kasten liegt eine wagerechte Welle *W*, auf welcher eine grosse Zahl Elektromagnete *M* radial befestigt ist, dieselbe dreht sich in der Richtung des Pfeiles; *abcd* ist ein Messingblech, welches in beiden Längswänden des Kastens und an dessen Rückseite wasserdicht befestigt ist, so dass die Magnettrommel ganz im Trocknen läuft. Dieses Messingblech verläuft von *a* bis *b* gradlinig, von *b* bis *c* genau in Kreisform gebogen, und von *c* bis *d* wieder gradlinig in Richtung der Tangente. Der Abstand des Bleches von den Kopfenden der Magnete soll möglichst klein, auch die Blechstärke möglichst gering sein.

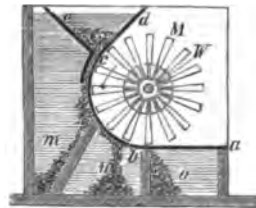


Fig. 34.

Die zu trennenden Substanzen laufen entweder trocken oder in einem Wasserstrom in einem Trichter auf, welcher durch eine zweite Blechplatte *e* und die vorhergenannten *abcd* gebildet wird. Die

unter dieser Platte befindlichen Magnete halten die magnetischen Theilchen an der Aussenwand der Platte fest; die nicht magnetischen fallen in der Abtheilung *m* nieder.

Die aussen anhaftenden Erz- oder Metallkörner folgen der Peripherie des Blechstreifens bis *b*; bei ihrer theilweise rollenden Wanderung fällt alles etwa zu Anfang mitgerissene nichtmagnetische Korn und fallen auch Körner, die nur zum Theil magnetisch sind, noch halb aus Eisenstein, halb aus Blende bestehen, ab. Dieses Gut wird in einer bestehenden Abtheilung *n* aufgefangen. Das auf diesem Wege vollständig gereinigte magnetische Produkt gelangt gleich hinter *b*, weil der rotirende Magnet sich nun von dem Messingblech entfernt, ausserhalb des Anziehungsbereichs des Magneten und fällt in der Abtheilung *o* nieder.

Bei Separirung in dieser Art wird Staubentwicklung vollständig vermieden, doch ist dabei erforderlich, dass man die Menge des aufzugebenden Materials stets genau regelt und für stetige Abführung der sortirten Produkte sorgt.

Die folgende Aufbereitungsanlage, allerdings heute erst Projekt, bietet in der Mannigfaltigkeit der in Aussicht genommenen Systeme für den Fachmann besonderes Interesse.

Schisshytte-Rämen Actiebolaget, Schweden, Regierungsbezirk Kopparberg, zählt unter seinem Montanbesitze einen „Stollgrufvan" genannten Komplex von bergmännischen Bauwerken auf einer langgestreckten Erzlinse in der Hellaflinta (feinkörnigster Gneisgranulit), deren Bestandtheile theils von einander getrennte Mineralvorkommen, theils ein Gemenge derselben bilden. Der Haupttheil der Lagerstätte besteht aus einem Stock von ärmeren Magneteisenstein, durchzogen bezw. durchwachsen mit Zinkblende und Bleiglanzen, von denen die erstere in reingeschiedenen grobblättrigen Stücken bis zu rund 60 Proz. Zink und 1,5 Proz. Blei, die letzteren in reinen Würfeln bis rund 86 Prozent Blei und dabei nicht unwesentlich Silber enthalten.

Auf diesem Erzstocke ist bereits vor einer langen Reihe von Jahren ein anscheinend schwunghafter Bergbetrieb umgegangen, dessen bleiische Förderprodukte einer Nassaufbereitung unterzogen wurden, deren Zeugen noch heute die Ruinen einer am Fusse der ihn bergenden Bodenerhebung vorhanden gewesenen Anlage bilden. Der Grubenbetrieb hinterliess eine sehr beträchtliche, fast lediglich aus haltigen Massen bestehende Halde, obschon das Vorkommen selbst nur in oberer Teufe und auch hier erst im Vergleich zu einer Gesammtmasse in kleinem Umfange an- und abgebaut worden ist.

Die Aufbereitung ist gedacht als Trocken-, Nass- und elektromagnetische Arbeit. Ausser den verschiedenen Zerkleinerungsapparaten, Exhaustoren zur Staubaufnahme etc. sind für die Trockenseparation

2 Pape-Henneberg'sche Schleuderteller,
25 elektromagnetische Apparate,

für die Nassaufbereitung

15 Billharz'sche Plannen-Stossherde,
1 Spitzlutten-Apparat und
1 Rundherd in Aussicht genommen.

Die Schleuderteller klassiren die Poch- und Mahlprodukte nach ihrer Gleichhaltigkeit in acht Kornsorten, während der Staub von Exhaustoren abgesogen wird, weil erfahrungsmässig entstaubte Geschicke, wenn überhaupt attraktorisch, dem Magnete leichter folgen. Aus den entstaubten Geschicken werden die elektromagnetischen Apparate Magneteisenerz und Magnetkiese separiren, die Siebfeinen aber werden weiter nass aufbereitet werden.

Die Kostbarkeit eines Dampfmotorenbetriebes für die beabsichtigte Aufbereitungsanlage ist nicht in Abrede zu stellen, jedoch subsidiär in Aussicht genommen; zweifellos ist die ursprünglich gedachte elektrische Arbeitsübertragung aber als billiger und vortheilhafter zu betrachten. Für diese ist bestimmt ein allerdings erst zu erwerbendes Wassergefälle von 13 m, welches drei 100pferdige und eine 20pferdige Saugturbine in Betrieb erhalten soll, deren Kraft auf die Primärstation (3 Drehstromgeneratoren à 100 HP. und 1 desgleichen à 9 HP. mit dazugehörigen Transformatoren) übertragen wird. Bei der Sekundärstation sind andere Transformatoren von 100, 45 und 25 HP. mit gleich kräftigen Motoren, sowie ein Beleuchtungstransformator gedacht, die die weiter oben aufgezählten Arbeitsapparate in Betrieb setzen.

Ueber eine den gleichen Zwecken dienende Anlage, welche durch Ferrares auf den Bergwerken zu Monteponi eingerichtet wurde, berichtet Engineering (1894, Bd. 58, S. 418). Bei dem bisherigen Aufbereitungsverfahren wurde ausser dem zur Verhüttung brauchbarem Material ein absolut unverkäuflicher und allen mechanischen Aufbereitungskünsten Trotz bietender Schliech mit der beträchtlichen Menge von 26 % Zinkerz neben 10 % Eisenoxyd erhalten. Versuche ergaben nun, dass nach Reduktion des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 durch Erhitzen eine Magnetisirung des Röstgutes, also eine Abscheidung des Eisens möglich war.

Zur Röstung gelangt das Erz zunächst durch Fülltrichter in Revolveröfen. Von hier aus wird es durch ein Becherwerk einem Trommelsiebe zugeführt, in welchem es in fünf verschiedene Korngrössen klassirt wird. Die vier feinsten Sorten fallen direkt den Elektromagneten zu. Das grobe Material (von 5 mm Durchmesser ab) fällt aus dem Siebe über eine schiefe Ebene in ein Walzwerk, von welchem aus das zerkleinerte Material wieder auf das Sieb gehoben wird, um dann ebenfalls zu den Magneten zu gelangen. Von den Magneten werden das Zinkhaltigste, das Durchwachsene und das Eisenhaltige getrennt abgeliefert.

Der drehbare Ofentheil besteht aus einem mit Chamottesteinen ausgefütterten Eisenblechcylinder von 10 m Länge, 1,5 m Durchmesser und 1 m lichter Weite. Lagerung und Antrieb bieten nichts Neues. Die Umdrehungszahl ist 16 per Minute; die Neigung 1 : 16. Zwischen der Feuerung und dem Cylinder ist eine Sammelgrube für das Röstgut vorgesehen.

Jeder der drei Oefen röstet täglich (24 Stunden) 12 Tonnen Erz bei einem Kohleverbrauch von 2 Tonnen Kohle. Die Feuerungen werden mit Dampfstrahlgebläse betrieben. In dem an die Feuerung stossenden Cylinderende soll eine Temperatur von 2000° C. aufrecht erhalten werden.

Beschreibungen und Abbildungen der Oefen nebst grossen Plänen der Anlage finden sich in der Z. f. Elektrot. u. Elektrochemie, 1894, Heft 11, S. 364 u. 365.

Aus den Figuren 34—37 ist die Konstruktion der Elektromagnete ersichtlich. Auf einem zwischen zwei Zinkplatten *f* eingeschlossenen eisernen Ringe sitzen strahlenförmig 24 eiserne Speichen *a*. Die letzteren bilden die Kerne mit isolirtem Kupferdraht *g* bewickelter Elektromagnete. Alle 24 Wickelungen sind hintereinandergeschaltet. Durch Bürsten und Leitungen *i*, unter Vermittelung des Kommutators *k*, erfolgt die Stromzuleitung zu den Wickelungen. Die Leitungen *i i* schicken den Strom nach zwei verschiedenen Richtungen, so dass 12 Nord- und 12 Südpole mit einer neutralen Achse entstehen. Die Bürsten sind nämlich dick genug gemacht, um zwei benachbarte Sektoren zu berühren, und da diese Bürsten mit zwei aufeinander folgenden Drähten *i* verbunden sind, so werden sich die in entgegengesetzten Richtungen gehenden Ströme dort neutralisiren und der betreffende Magnet ist damit praktisch ausgeschaltet. Rotirt also die Armatur, während die diametral einander gegenüberstehenden Bürsten feststehen, werden stets zwei der Bürstenstellung entsprechende Magnetpole nacheinander unmagnetisch und lassen die

Eisentheile fallen. Die Anordnung der genannten Apparattheile ist nun eine derartige, dass die nichtmagnetischen Theile in die Abtheilung *P* fallen, während die magnetischen Antheile bis über *R* gehalten werden, wo sie in eine neutrale Zone gelangen und ab-

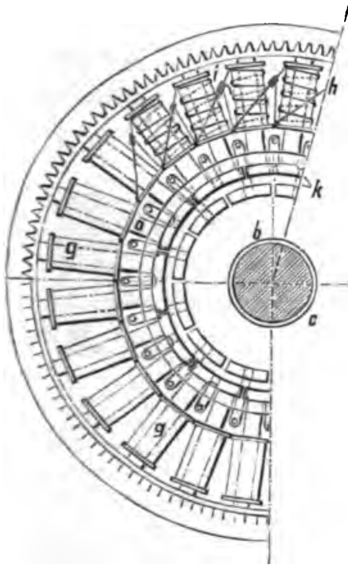


Fig. 35.

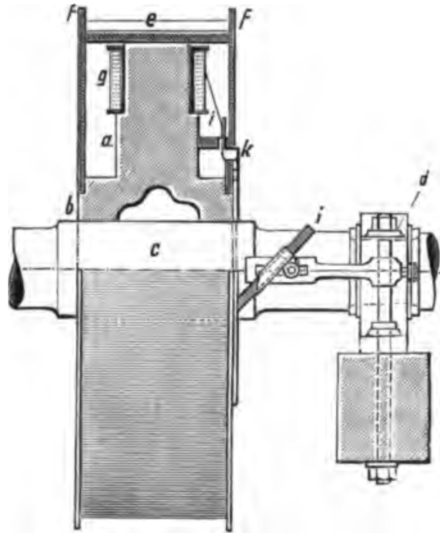


Fig. 36.

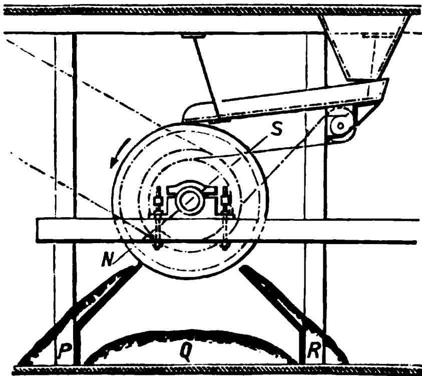


Fig. 37.

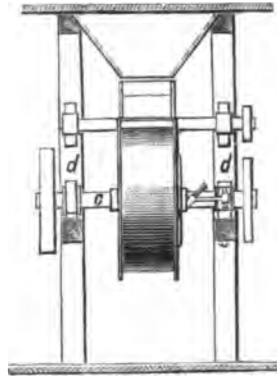


Fig. 38.

fallen. Schwach magnetisches Material fällt in die Abtheilung *Q* (Fig. 37).

Der erste Theil der Anlage wurde im Mai 1890 in Betrieb gesetzt; er verarbeitete im ersten Jahre 5000 Tonnen Abfall, aus dem er 1530 Tonnen konzentrirtes Produkt mit 41,7 % Zn ablieferte, während man jetzt auf 45prozentiges Material rechnen kann.

Ausser dem konzentrirten Materiale liefert die Anlage reinere Eisenerze und ein Zwischenprodukt, welches von neuem in Behandlung genommen wird.

Von neu hinzugekommenen Apparaten des Jahres 1894, über deren praktische Brauchbarkeit natürlich noch kein Urtheil vorliegen kann, mögen folgende genannt sein:

Magnetischer Scheider von Carmichael. (U. S. A. P. Nr. 521906 vom 26. Juni 1894.) Der Apparat soll zur Entfernung

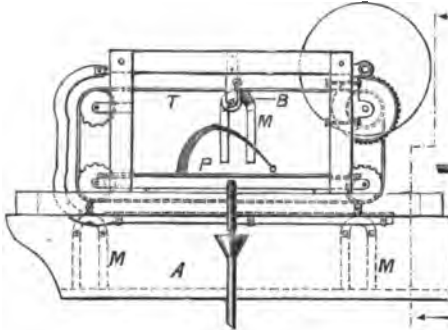


Fig. 39.

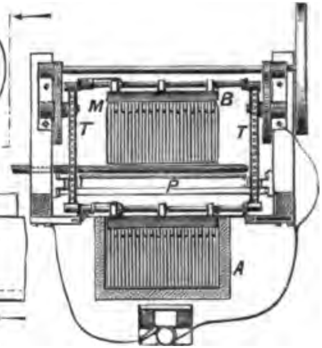


Fig. 40.

von Eisentheilen oder anderen magnetisirbaren Massen aus dünnflüssigen Schlämmen dienen. Reihenweise an Stäben befestigte hufeisenförmige Elektromagnete *M* hängen entweder zwischen zwei parallel laufenden Transportbändern *T* (Fig. 39 und 40) oder an einem Haspelrade *H* (Fig. 41) nach Art der russischen Schaukel. Durch die eine oder andere Vorrichtung werden die Magnetreihen abwechselnd in das Schlammgerinne *A* eingetaucht und wieder gehoben. Während des Eintauchens werden die Magnete durch einen elektrischen Strom vermittelst einer Drahtwickelung *B* magnetisirt. Nachdem die mit Eisentheilen behafteten Magnete gehoben sind, wird die Stromzuleitung zu der Wickelung durch die Kontaktbürste *C* automatisch ausgeschaltet. Ein Wasserstrahl spült dann die Eisentheile von den Magnetschenkeln in ein Gerinne *G* oder auf eine schräge Platte *P* ab. Die 4 Folioseiten starke Patentschrift giebt neben zahlreichen Skizzen über alle Einzelheiten des Apparates eingehende Erklärungen.

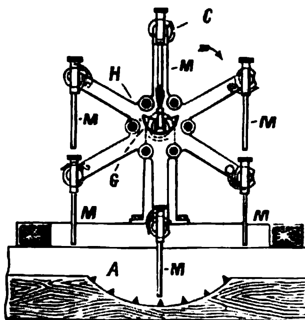


Fig. 41.

Williams hat sich drei Konstruktionen durch Patente schützen lassen. Nach dem ersten Patent (U. S. A. P. Nr. 528053 vom 23. Okt. 1894) werden die runden scheibenförmigen, entgegengesetzten Pole *C* von **zwei** Elektromagneten in horizontaler Stellung, getrennt durch eine Scheibe *B* aus nichtmagnetischem Material und eingeschlossen

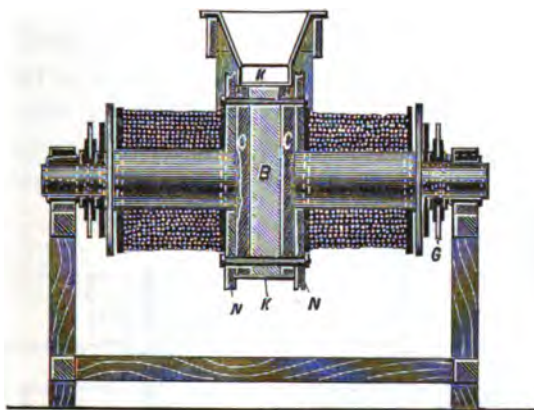


Fig. 42.

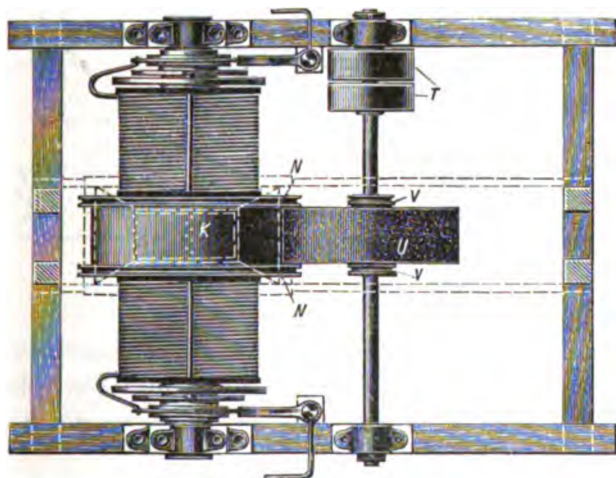


Fig. 43.

von zwei flanschartig überspringenden Scheiben *N*, ebenfalls aus nichtmagnetischem Material, fest mit einander verbunden. Diese ganze Vorrichtung ist drehbar gelagert; sie erhält von den Seilscheiben *V* aus durch Seilübertragung ihren Antrieb. Mit *V* auf einer Welle sind die Bürstenwalze *U* und die Antriebsriemenscheiben *T* angebracht. Das zu scheidende Material fällt durch einen Trichter auf die geflanschte Magnetwalze, welche zwischen den Flanschen, um

eine direkte Berührung des Scheidegutes mit den Magneten zu verhüten, mit einem Bande *K* aus Messing oder anderem nichtmagnetisirbarem Material bedeckt ist. Das Taube fällt links (Fig. 42) von der Magnetwalze in einen untergestellten Kasten, das Magnetische wird an der rechten Walzenseite durch die Bürstenwalze *U* ebenfalls in einen geeigneten Behälter gefegt.

Mit der zweiten Konstruktion (U. S. A. P. Nr. 528055 vom 23. Okt. 1894) will er den Uebelstand der ersteren, dass ein Theil des nichtmagnetischen Materials infolge der Adhäsion an dem magnetischen haften bleibe, beseitigen. Er benutzt nun eine hohle, siebartig durchlochte Scheidetrommel, innerhalb welcher die Magnetpole liegen, und

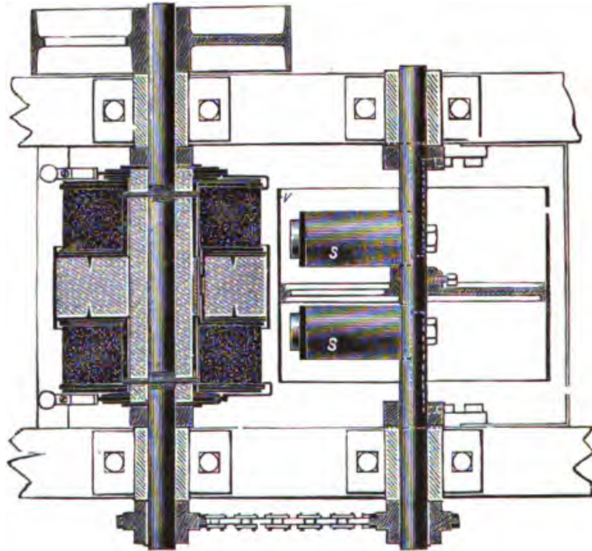


Fig. 44.

bläst durch die hohle Welle Luft durch die Trommel. Das Ganze nennt er eine Verbesserung! Was vorher infolge von Adhäsion das magnetische Material verunreinigte, wird doch wohl durch den Staub in reichstem Maasse ersetzt werden.

Die dritte Konstruktion weist an Stelle der Bürstenwalze eine sich drehende Metalltrommel *V* aus nichtmagnetischem Material auf. Innerhalb derselben stehen der Scheidetrommel gegenüber, natürlich nicht drehbar angeordnet, zwei Elektromagnete *S*, welche das magnetische Material von der Scheidetrommel nach der Trommel *V* herüberziehen. Sobald das angezogene Pulver bei der Drehung der letzteren Trommel aus dem magnetischen Felde heraustritt, fällt es ab. Die übrigen Theile der Figur bedürfen nach dem Vorhergesagten keiner Erklärung mehr.

Ein neuerer Scheider von Buchanan (U. S. A. P. Nr. 531301 vom 25. Dec. 1894) besitzt folgende Konstruktion (Fig. 45): Auf dem Rahmen *R* sind zunächst die mit Riemenscheiben versehenen Wellen *W* montirt. Ueber diese Scheiben läuft das Transportband *T* für das zu scheidende Material, welches durch den Beschickungstrichter *B* zugeführt wird. Oberhalb des Transportbandes *T* ist ein zweites *H* so angeordnet, dass seine Bewegungsrichtung die des ersten Bandes schneidet. Im Innern des Bandkreises *H* sind Magnete *M*, mit ihren Polen dem unteren Riemenstrange zugekehrt, angebracht. Durch die vereinte Wirkung der Transportbänder und Magnete wird das magnetisirbare Material nach und nach von der linken Seite des breiten Bandes *T* auf die rechte Seite desselben übergeführt, so dass das Taube links, das Magnetische rechts von demselben abfällt.

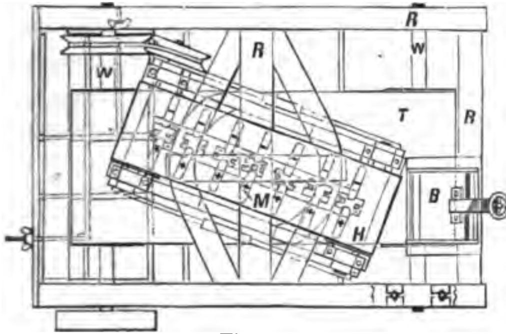


Fig. 45.

Elektrothermische Apparate und Methoden.

Die zum Erhitzen von Gegenständen, sei es zum Zwecke der Vornahme mechanischer Bearbeitung derselben, sei es für chemische Operationen, bisher konstruirten Apparate, zerfallen naturgemäss in vier Gruppen:

1. Der zu erhitzende Körper wird unmittelbar als Widerstand in einen derartigen Stromkreis eingeschaltet, dass die Stromdichte (Stromstärke: Leitungsquerschnitt) erheblich grösser wird, als seiner normalen Leitfähigkeit entspricht. Das Prinzip dieser Erhitzungsmethode wurde bekanntlich von den Gebrüdern Cowles zur Erzeugung von Aluminiumlegirungen nutzbar gemacht. Es bildet ferner die Grundlage einer Reihe von Apparaten zum elektrischen Schweissen, wie sie von Elihu Thomson und Coffin in den Vereinigten Staaten entwickelt werden. Auch das Schmelzen von Metallen auf diesem Wege sowie das Erhitzen

derselben zum Zwecke des Walzens, Schmiedens und Pressens, zum Tempern und Cementiren ist mehrfach versucht worden und bildet den Zweck zahlreicher Apparatkonstruktionen des letzten Jahres. Dass sich diese Erhitzungsmethode nicht nur für einfache Leiter, sondern auch für Elektrolyte eignet, beweisen die heutigen Aluminiumfabriken, welche alle, soweit sie überhaupt konkurrenzfähig sind, ihre Elektrolyte dadurch flüssig erhalten, dass sie mit hohen Stromdichten elektrolysiren. Diese Arbeitsweise ist ja bekannt genug, so dass sie an dieser Stelle nicht mehr näher erörtert zu werden braucht.

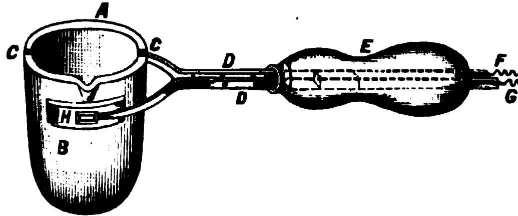


Fig. 46.

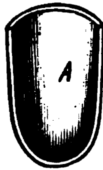


Fig. 47.

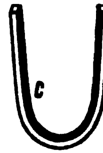


Fig. 48.

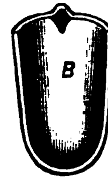


Fig. 49.

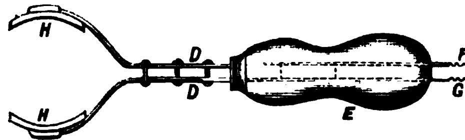


Fig. 50.

Zum Erhitzen kleinerer Metallmengen empfiehlt Mitchel einen dreitheiligen Tiegel (Fig. 46—50). Die Theile *A* und *B* sollen aus Graphit oder anderem leitenden Materiale, *C* aus Asbest, Chamotte oder sonstigen Nichtleitern hergestellt sein können. In den Griff *E* des Halters (Fig. 46 u. 50) sind isolirt von einander zwei Metallstäbe *D* eingelassen. Dieselben sind an der einen Seite zur Aufnahme des Tiegels auseinandergebogen, und, um mit dem Tiegel eine bessere Berührungsfläche zu schaffen, mit den breiteren Metallbacken *H* versehen. An den anderen Enden der aus dem Griffe hervorragenden Metallstäbe sind die Stromleitungskabel *F* und *G* angebracht. Diese Vorrichtung soll hauptsächlich zum Erhitzen kleiner Metallmengen

dienen, welche sich bei der Beschickung des Tiegels als Widerstand zwischen die beiden als Pole dienenden Tiegeltheile *A* und *B* einschalten. In den anderen Patenten werden Apparate beschrieben, welche auf demselben Prinzip beruhen. Weitere dreitheilige Gefässe, welche mit schlecht leitendem, als Widerstand dienendem Material gefüllt sind, nehmen kleinere Tiegel oder ähnliche Gefässe auf. (U. S. A. P. Nr. 494585 und Nr. 494586 vom 4. April 1893 und Engl. Pat. Nr. 6952 vom Jahre 1893.)

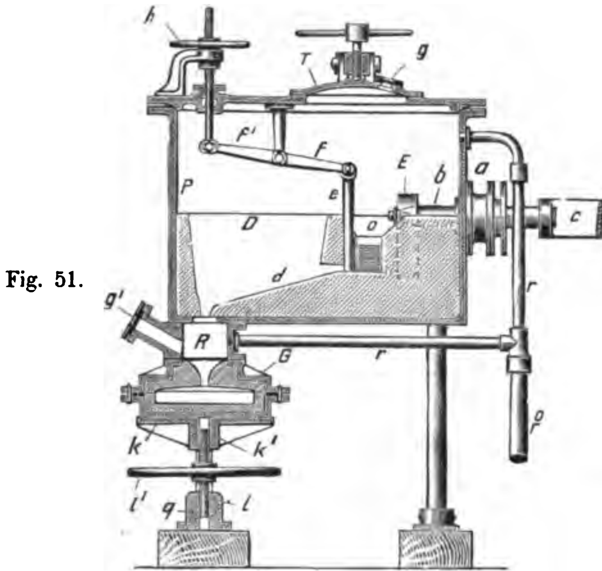


Fig. 51.

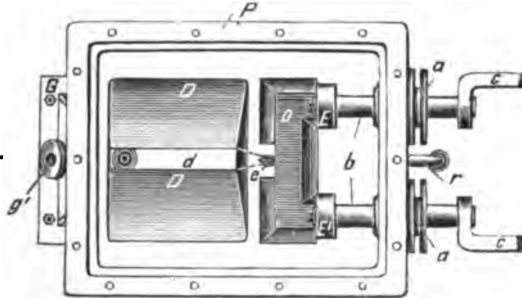


Fig. 52.

Veranlasst durch Berichte fremder Konsuln an ihre Ministerien über elektrische Schmelzverfahren in Deutschland, muss ich auch auf den Apparat von Taussig zurückkommen, obwohl derselbe schon im December 1893 durch die Patentschrift bekannt geworden ist. Figuren 51 u. 52 stellen einen Vertikalschnitt und einen Grundriss des Ofens dar. Die grossflächigen Metallelektroden EE^1 sind

an der Stirnseite der Schenkel eines hufeisenförmigen Schmelzraumes *o* in der Weise angeordnet, dass dieselben, anstatt einander gegenüber, neben einander zu liegen kommen. Die Stromzuführung wird durch zwei in die Elektroden hineingeschraubte, mittelst Stopfbüchsen *a* gegen den den Ofenraum umhüllenden eisernen Kasten *P* abgedichtete Stangen *b* bewirkt, an welche die eigentlichen, nach den Polen der Elektrizitätsquelle führenden Leiter *c* angeschlossen sind. Von dem Schmelzraum führt eine Rinne *d*, welche für gewöhnlich durch einen Schieber *e* gegen den Schmelzraum abgesperrt wird, nach der Gussform *G*. Der Schieber *e* wird durch einen Doppelhebel *f* und eine luftdicht durch den Deckel des Kastens *P* geführte Schraubenspindel f^1 mit Hülfe des mit Muttergewinde versehenen Handrades *h* von aussen bewegt. Bei geöffnetem Schieber gelangt der flüssige Inhalt des Schmelzraumes durch die Rinne *d* zunächst in die Wanne *D*, aus welcher das Metall durch den Stutzen *R* in die Gussform *G* fliessen kann. Die letztere ruht auf einer Platte *k*, welche mittelst einer durch ein Handrad l^1 drehbaren rechts- und linksgängigen Schraube *l* in senkrechter Richtung dadurch beweglich gemacht ist, dass das eine Ende der Schraube in die als Mutter dienende Nabe k^1 derselben, das andere in eine feststehende Mutter *q* eingreift. Auf solche Weise wird eine luftdichte Verbindung zwischen der Gussform *G* und dem Kasten *P* bezw. dem Stutzen *R* hergestellt, welcher die Anbringung eines Schauglases g^1, sowie den Anschluss der Luftabsaugeleitung *r* ermöglicht. Die letztere ist eine Abzweigung der an den Kasten *P* in der Nähe des Schmelzraumes *o* angeschlossenen, mit der Luftpumpe oder einer anderen Evacuirvorrichtung in Verbindung stehenden Rohrleitung r^0. Die zu schmelzenden, reduzirenden oder extrahirenden Stoffe werden durch einen luftdicht abschliessbaren Deckel *T* in den Schmelzraum *o* eingebracht. In dem Deckel ist ein zweites Schauglas *g* vorgesehen, durch welches der Vorgang im Schmelzraum beobachtet werden kann.

Die zerkleinerten Erze oder Oxyde bezw. metallhaltigen Schlacken können entweder in ein vorher im Schmelzraum *o* hergestelltes Metallbad geworfen oder auch der unmittelbaren Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen werden. Man wählt das eine oder andere Verfahren, je nachdem die Spannung des zur Verfügung stehenden Stromes eine mehr oder weniger hohe ist.

Soll das aus Erzen, Oxyden oder Schlacken gewonnene Metall nicht sofort in eine Form gegossen werden, so empfiehlt es sich, den Zugang zu letzterer durch einen Chamottestöpsel zu schliessen und das Schmelzgut in die aus Chamotte angefertigte Wanne *D* ab-

zulassen, in welcher sich das spezifisch schwerere Metall am Boden absetzt, während die aus dem Schmelzraum mitgeführten Abgänge auf der Oberfläche bleiben.

Diese Gewinnungsart der Metalle aus ihren Verbindungen unterscheidet sich von den bisherigen, mit Hülfe der Elektrizität bewirkten Verfahren im Wesentlichen durch die grössere Reinheit der erhaltenen Metalle, indem die durch Erhitzen zersetzten und in Gasform übergeführten Verunreinigungen während des Schmelzprozesses beständig durch die Luftpumpe abgesaugt, auch Zusätze von Flussmitteln, Kohle u. dergl. meistens entbehrlich werden.

Soweit die Patentschrift. In den oben erwähnten Berichten wird nun Folgendes hinzugefügt: Gegenüber den Siemens-Oefen, wie sie zur Ausführung des Martin-Prozesses benutzt werden, soll der Kohleverbrauch zum Betriebe des Taussig-Ofens für den gleichen Zweck ein erheblich geringerer sein. Während ersterer Ofen auf die Tonne Eisen 500 bis 700 kg Kohle verbraucht, will Taussig mit 360 bis 400 kg auskommen. In Kopenhagen wird, demselben Berichte zufolge, eine Giesserei errichtet, welche sich zunächst mit der Herstellung kleinerer Eisen- und Stahlfaçongussstücke beschäftigen soll. Auch Versuche zum Verschmelzen schwedischer Erze auf Roheisen sind angestellt worden, nach denen man den Selbstkostenpreis der Tonne Roheisen zu 35 bis 40 Mark berechnet.

Ganz abgesehen von vorstehendem Berichte ist es durchaus nicht ausgeschlossen, dass elektrische Erhitzungsprozesse, so oft es darauf ankommt, schnell eine grosse Wärmemenge auf eine verhältnissmässig kleine Masse zu konzentriren, noch viele der jetzigen Erhitzungsmethoden überflügeln werden. Der Erfinder aber, welcher sich die Aufgabe stellt, die Frage der Roheisenerzeugung auf elektrischem Wege zu lösen, sollte sich doch zunächst einmal einige der heute konkurrenzfähigen Hochofenanlagen näher ansehen. Unter gegenwärtigen Verhältnissen ist garnicht daran zu denken, dass elektrothermische oder elektrochemische Prozesse dem Hochofenbetriebe gefährlich werden.

Auch der Ofen von de Laval, welcher in Schweden versuchsweise zur Anwendung kommen soll, wird nur zum Schmelzen von metallischem Eisen empfohlen, nicht zur Reduktion von Erzen, obwohl ein solches (Magneteisenstein) als Raffinations-Flussmittel und Widerstand eine wichtige Rolle in dem Apparate spielt.

Nach Engineering and Mining Journal (1894 Bd. 57, S. 509) ist die Konstruktion folgende: In einem niedrigen Schachtofen, wie er durch Fig. 53 im Vertikalquerschnitt, Fig. 54 im Vertikallängs-

schnitt und Fig. 55 in einem Horizontalschnitte dargestellt ist, wird das Gestell durch eine mit Kühlvorrichtung C^1 versehene Brücke C

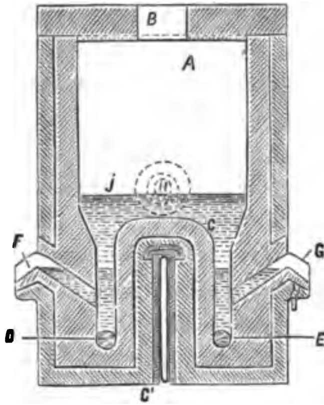


Fig. 53.

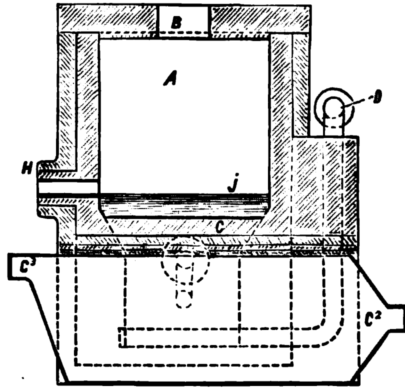


Fig. 54.

in zwei schmale Räume getheilt. In diese beiden Räume sind die Elektroden D und E eingelegt. Durch eine Oeffnung B im Deckel des Schachtes A wird zur Inbetriebsetzung der Elektrolyt J in geschmolzenem Zustande eingegossen, indem man gleichzeitig die Pole D und E in einen hinreichend starken Stromkreis einschaltet. Der Widerstand des Elektrolyten muss so gross sein, dass letzterer durch die entstehende Wärme auf Schmelztemperatur erhalten wird. Damit der Elektrolyt (z. B. Magneteisenstein) nicht zersetzt werde, sollen Wechselströme Verwendung finden. Das zu schmelzende Metall wird in bereits reduzirtem (schwammigem) Zustande in den Ofen eingebracht.

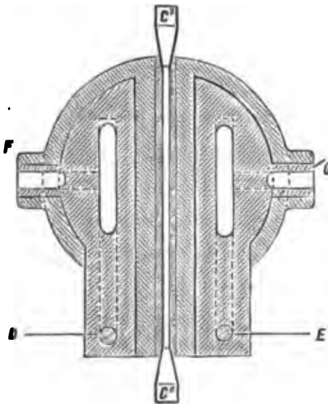


Fig. 55.

Es sinkt, wenn es schwerer als der Elektrolyt ist, in diesem unter und sammelt sich in den beiden Polräumen, bis es eine genügende Höhe erreicht hat, um bei F oder G abzufliessen. Der Elektrolyt, bezw. die Schlacke wird durch die Form H auf gleichbleibender Höhe erhalten.

Die Kühlvorrichtung besteht aus dem flachen Metallhohlkörper C_1 mit den Oeffnungen C_2 und C_3, durch welche die Kühlflüssigkeit ein- bezw. austritt.

Ist das zu schmelzende, oder bei Verwendung von Gleichstrom elektrolytisch abzuscheidende Metall leichter als der Elektrolyt, so wird die Kühlbrücke von oben in den Ofen eingehängt. Ausserdem wird die ganze Bauart in der Weise verändert, dass der Ofen die umgekehrte Gestalt des Beschriebenen erhält.

In welchen Fällen eine von Kreinsen in seinem D. R.-Pat. Nr. 73393 vom 10. Juni 1892 beschriebene Schmelzvorrichtung wirklich Verwendung finden soll, ist schwer zu sagen. Sie besteht aus zwei in Form eines unten offenen V isolirt von einander zusammengestellten Metallkörpern, zwischen denen das zu schmelzende Material während des Stromdurchganges hinabgleitet. Um ein seitliches Herausfallen des Schmelzgutes zu verhüten, ist eine der Metallplatten mit vertikal auf ihr stehenden Seitenbacken versehen. Eine Modifikation dieses Apparates besteht aus einem doppelwandigen kühlbaren (!) Trichter, in welchen ein ebenfalls kühlbarer, unten konisch zulaufender Metallhohlkörper eingeführt wird. Das zu schmelzende Material soll auch in diesem Falle zwischen den beiden Metallkörpern hinabgleiten.

Eine Anzahl von Metallbearbeitungsapparaten, welche auf dem Prinzipe der bisher beschriebenen Apparate beruhen, bezwecken lediglich eine Erhitzung des Gegenstandes zum Zwecke der Formveränderung, also für eine mechanische Bearbeitung.

Wikström (D. R.-P. Nr. 76606 vom 24. Nov. 1893 ab) will geschmolzene Metalle, besonders Roheisen, in einer Rinne durch Einschalten in einen starken Stromkreis erhitzen, während gleichzeitig Luft durch den Metallstrom geblasen wird.

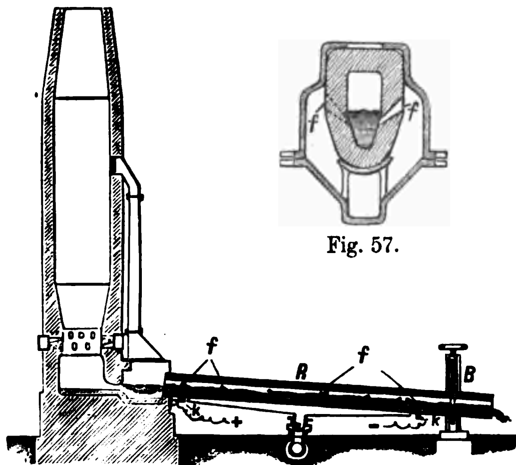


Fig. 57.

Fig. 56.

Aus der Beschreibung seiner Apparate und deren Behandlung entnehmen wir, dass das geschmolzene Metall (Roheisen) durch eine lange geschlossene Rinne *R* hindurchgeleitet werden soll, welche mit zahlreichen Windformen *f* und der Windleitung *a* zur Einführung gepresster Luft oder eines anderen Gasstromes in die Schmelzmasse und zugleich mit der nöthigen Einrichtung *kk* zum

Hindurchleiten eines starken elektrischen Stromes durch diese Masse versehen ist, vermittelst dessen die Temperatur der letzteren gesteigert wird, während der Windstrom, event. unter gleichzeitiger Mitwirkung eines Zusatzes von Eisenoxyd oder Mangansuperoxyd, die Entkohlung des Eisens auf gewünschten Grad bewirkt.

Die Ausführung des Apparates und die Durchführung des Verfahrens dürften auf grössere Schwierigkeiten stossen, als man heute geneigt sein wird, in den Kauf zu nehmen. Denn zur Erreichung desselben Zweckes, nämlich des Einhaltens eines leichtflüssigen Zustandes bei der Flusseisenerzeugung, besitzt man einfachere Mittel.

Nach Engel's Verfahren zur Herstellung metallener Hohlkörper (U. S. A. P. Nr. 528661 vom 6. Nov. 1894) werden elektrisch erhitzte Metallrohre durch Gasdruck ausgetrieben. Man benutzt eine Form aus schlecht leitendem Materiale. Durch die Mitte derselben führt man ein Rohr aus dem zu formenden Metalle ein, schickt einen starken elektrischen Strom durch letzteres und treibt die Wandungen desselben durch Einblasen von Gas oder Flüssigkeiten in die Form hinein, sobald das Metall weich genug ist.

Eine für die verschiedensten Zwecke geeignete Erhitzungsvorrichtung ist von Coffin konstruirt (U. S. A. P. Nr. 465323 vom 27. Nov. 1894): Kohleplatten *c* bilden die Pole eines kräftigen Stromkreises. Sie sind mit Bolzen *d* unter Vermittelung der Muttern *b* in die aus nichtleitendem Materiale hergestellten Platten *S* eingeschraubt. Die Schraubenmuttern *a* dienen zur Aufnahme von Verankerungsbolzen. Ein Deckel *l* aus feuerfestem Materiale schliesst die ganze Vorrichtung. Die zu erhitzenden Gegenstände, Metallstäbe, Drähte u. dgl. brauchen nur durch die Oeffnungen *h* hindurchgeführt zu werden, während die Kohleplatten mit einer geeigneten Stromquelle in Verbindung gebracht sind.

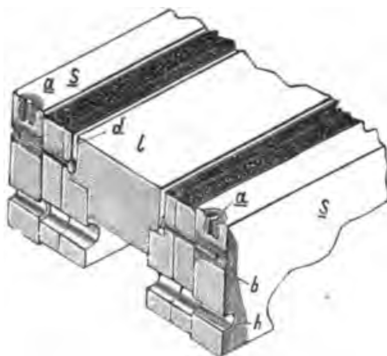


Fig. 58.

2. In einer anderen Gruppe von Apparaten wird die zu erhitzende Substanz direkt oder indirekt mit einem elektrisch erhitzten Widerstande in Berührung gebracht.

Hierher gehört eine andere Konstruktion von Kreinsen (D. R.-Pat. Nr. 73582 vom 6. Januar 1893), die aber trotz der Patent-

ertheilung kaum als neu gelten kann. Der oben und unten offene, in seiner Form einer Pipette ähnliche Thontiegel ist von einem in Asbest oder ähnliche Masse gelagerten Kohlemantel umgeben. Letzterer wird als Widerstand in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet und so erhitzt.

Wir finden hier in der That einen bereits im Jahre 1849 von Depretz benutzten Apparat wieder. Er erhitzte Gegenstände auf hohe Temperaturen, indem er dieselben in ein Rohr aus Kohle einschloss und letzteres als Widerstand in einen Stromkreis einschaltete.

Elihu Thomson's neue Schmelzöfen (U. S. A. P. Nr. 513602 vom 30. Januar 1894) bieten wenig Neues. Zwischen kräftige Elektrizitätsleiter werden minder kräftige eingeschaltet und in die zu erhitzenden Massen eingepackt, durch starke Ströme auf beliebige Temperaturen gebracht — ein bereits seit Anfang dieses Jahrhunderts in zahlreichen Ausführungsarten benutztes Konstruktionsprinzip (siehe Borchers, Elektrometallurgie, Braunschweig 1891). Dass sich derartige Widerstände den jeweiligen Bedürfnissen entsprechend in verschiedenen Formen ausführen lassen und auch längst ausgeführt sind, hätte nicht erst durch das Thomson'sche Patent bestätigt zu werden brauchen.

Nach Coffins U. S. A. P. Nr. 520299 vom 22. Mai 1894 werden die zu erhitzenden, auf einer geeigneten Unterlage ruhenden Gegenstände mit einer Reihe von Stäben in Berührung gebracht, welche aus schlecht leitendem, aber feuerbeständigem Materiale bestehen. Diese Stäbe werden von einer kühlbaren Klammer gehalten. Sie sind so angeordnet, dass der Strom von einem der Stäbe unter Vermittlung des zu erhitzenden Gegenstandes zu den übrigen nach Belieben übergeführt werden kann.

Leitungsdrähte oder -Stäbe aus weniger gut leitendem Materiale in Platten oder andere Hüllen einzulegen, und so Heizkörper für die verschiedensten Zwecke herzustellen, ist ein in neuerer Zeit viel benutztes Prinzip. So wird es z. B. von Crompton und Dowsing (Engl. P. Nr. 259 von 1893) auf einen Röst-, Calcinir- und Trockenofen angewandt.

A in Figur 59 stellt den Fülltrichter dar, durch welchen das zu erhitzende Material *G* in das Gerinne *B* fällt. Eine Transportschnecke *F*, durch die Welle *C* mit Riemenscheibe *D* und Riemen *E* in Drehung versetzt, befördert das Röstgut durch eine Oeffnung *H* auf die erste der Platten *I* des eigentlichen Röstofens. Die geneigten Platten bestehen aus kräftigen metallischen Körpern, welche mit Isolirmaterial bedeckt sind. In letzteres sind elektrische Leiter von

bestimmtem Widerstande eingebettet. Beim Hindurchleiten passend gewählter Ströme durch diese hat man es in der Hand, die Temperaturen auf diesen Platten beliebig zu reguliren. Für hohe Temperaturen muss das Plattenmaterial aus feuerbeständigerem Materiale bestehen. Die Widerstände werden auf beliebige Weise in dasselbe eingebettet. Während das Röstgut *G* auf diesen geneigten Platten nach abwärts gleitet, wird es erhitzt, kann natürlich durch Zufuhr von Luft oder von anderen Gasen auch chemisch beeinflusst werden. Aus dem Sammelraume *K*, dem untersten Theile des Ofens, wird dann das getrocknete, bezw. geröstete Material durch die Thüre *L* ausgezogen.

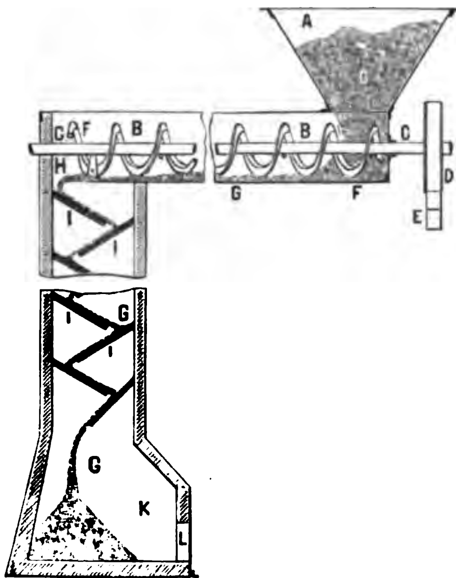


Fig. 59.

Wenn wir schliesslich noch Leonhard's Heizkörper U. S. A. Pat. Nr. 522718 vom 10. Juli 1894; s. auch Z. f. Elektrot. und Elektrochemie, 1894, S. 218) erwähnen wollen — eine Metallplatte mit schlangenförmig eingelegtem, dünn isolirtem Leitungsdrahte —, so können wir damit die Reihe der wirklichen Neuerungen auch schliessen. Dass in der Form der Apparate, in der Art der Vereinigung von Heizkörper und Erhitzungswiderstand die verschiedenartigsten Modificationen möglich sind, muss zwar von vornherein als selbstverständlich zugegeben werden, kann uns aber nicht veranlassen, auf dieses Gebiet der elektrischen Heiztechnik näher einzugehen, als es die Beziehungen derselben zu der chemischen und metallurgischen Praxis erfordern.

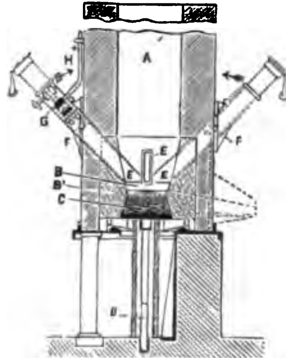
3. In einer dritten Gruppe von Erhitzungsvorrichtungen bildet der zu erhitzende Körper einen der Pole eines elektrischen Lichtbogens.

Diesen Apparaten liegt also derselbe Gedanke zu Grunde, welchen schon W. von Siemens für seinen vor etwa 15 Jahren veröffentlichten Schmelztiegel benutzte.

Nach einem im Jahre 1892 angemeldeten Patente (U. S. A. P. Nr. 513270, ertheilt am 23. Januar 1894) führt Kreinsen durch den gewölbten Deckel eines Tiegels zwei Elektroden ein, zwischen denen beim Annähern ein Lichtbogen überspringt. Besteht die eine aus Kohle, die andere aus der zu schmelzenden Substanz, so wird letztere allmählich abschmelzen. Die flüssige Masse sammelt sich in dem oben erwähnten Tiegel an. Dieser soll auch auf elektrischem Wege erhitzt werden. Zu dem Zwecke ist in seine Wandung oder um dieselbe eine Platinspirale gelegt, welche als Widerstand in einen passend gewählten Stromkreis eingeschaltet wird. In einem anderen Beispiele wird an Stelle einer Platindraht- oder Platinblechspirale eine Tiegelhülle aus dünnem Platinblech vorgeschlagen.

Der in Kupolofenform gebaute elektrische Schmelzofen von Urbanitzky und Fellner (Engl. P. Nr. 6965 von 1893 und D.R.-Pat. Nr. 77125 vom 31. August 1893) gehört auch zu denjenigen Modifikationen des Siemens'schen Schmelzofens, welche kaum als Verbesserungen des letzteren betrachtet werden können. Fig. 60 zeigt einen Vertikalschnitt, Fig. 61 einen Horizontalschnitt mit den Anoden in Ansicht. *A* ist der Schacht, *B* die mit basischem Futter ausgekleidete Schmelzzone. Die Sohle *C* besteht aus harter dichter Kohle, welche auf einer Kupferplatte ruht. In einem auf der Unterseite dieser Platte angebrachten Stutzen ist die nach der Dynamo führende Leitung *D* befestigt. Letztere ist durch ein Chamotterohr isolirt und geschützt. Die Kupferplatte wird durch Chamottekeile an die Ofensohle angedrückt. Gleichzeitig wird dadurch der Kohlekörper *C* in die Bodenöffnung des Ofens eingepresst, um die Fugen dicht zu verschliessen. Die Chamottekeile dienen ausserdem dazu, die Kupferplatte und damit den Kohlekörper von dem eisernen Ofenmantel zu isoliren. — Die Anode ist viertheilig. Jeder Theil besteht aus Kohleplatten *E*, welche zur Herstellung leitender Verbindung mit nachzuschiebenden Platten und der Stromzuleitung an einem Ende einen Schwalbenschwanz-Ausschnitt, am andern einen entsprechenden Vorsprung besitzen. Durch

Fig. 60.



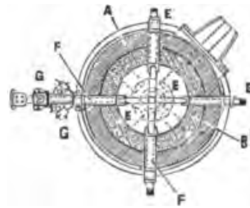


Fig. 61.

geeignete Führungen werden die Kohleplatten bei F in schräger Richtung in den Ofen eingeführt. Mit diesen Führungen und damit auch mit den Kohlen selbst sind unter Vermittlung der Bürsten G die Stromzuleitungen H in Verbindung gebracht. Die Regulirung wird mit Hilfe von Gleitrollen erreicht, welche mit isolirten Handrädern versehen sind und durch Federn gegen die Kohlen gepresst werden. Für die Rückbildung des Lichtbogens, wenn derselbe unterbrochen sein sollte, sind Griffe vorgesehen, welche ein schnelles Hin- und Herziehen der Elektroden gestatten. Das beim Durchgange des Stromes aus der Beschickung abgeschiedene geschmolzene Metall sammelt sich unter den Anodenplatten, so lange der Abstich geschlossen ist. Um daher während dieser Zeit den Lichtbogen aufrecht zu erhalten, werden die Kohlepole, wenn sie nicht schnell genug wegbrennen, durch die mit der Hand drehbaren Gleitrollen langsam zurückgezogen. Sobald sich eine hinreichende Menge geschmolzenen Metalles im Herde des Ofens angesammelt hat, wird wie bei anderen Schmelzöfen abgestochen. Die Anoden müssen dann zur Wiederherstellung des Lichtbogens wieder heruntergelassen werden (das ist leichter gesagt, wie gethan; derartig angeordnete Elektroden „frieren“ in Folge Erstarrens anhängender Schmelze in ihren Führungen gar zu leicht fest. Ref.). Um die Abnutzung der Kohlekörper herabzumindern, soll den Erzen Holzkohlepulver beigemischt werden. Für die Herstellung von Stahl (!) rathen die Erfinder, zuerst reines Eisen in diesem Ofen zu erzeugen, welches dann durch Zusatz von Spiegeleisen in gewünschter Weise gekohlt werden soll.

In Niewerth's Schmelzofen (Engl. P. Nr. 23773 von 1893) werden Kohlestäbe als Anoden durch den Deckel eines luftdicht schliessenden, mit feuerfestem Materiale ausgesetzten Behälters geführt. Ist die Ausfütterung des Schmelzraumes nichtleitend, wird der Boden mit einer leitenden Platte belegt und mit der Stromleitung in Verbindung gebracht. Der Boden bezw. das darauf einzuschmelzende Material bildet die Kathode. Vor Beginn des Betriebes wird die Luft durch Leuchtgas, Kohlenoxyd oder andere nicht oxydirend wirkende Gase verdrängt. Zu diesem Zwecke sind passende Zu- und Ableitungsvorrichtungen für Gas und Luft vorgesehen. Die Schmelzung selbst geschieht im elektrischen Lichtbogen. Erfinder hält für neu: Die Ausführung der Schmelzung in einer Atmosphäre der genannten Gase, und die Benutzung des zu schmelzenden Metalles als Kathode des Lichtbogens. — Der Ofen soll zum raffinirenden Schmelzen von Metallen dienen, z. B. zur Entkohlung von kohlenstoffhaltigem Aluminium in einer Wasserstoffatmosphäre.

Die Entkohlung von kohlenstoffhaltigem Aluminium ist bei den heutigen Preisen des reinen Metalles ein Unternehmen, bei dem man von vornherein auf finanzielle Erfolge verzichten muss, selbst wenn mit Niewerth's Ofen diese Aufgabe gelöst wäre. Die wirkliche Ausführung und der Betrieb des Ofens dürfte aber, wenn man sich dabei an die Patentschrift halten muss, noch manche technische Schwierigkeit erkennen lassen.

Edison (U. S. A. P. Nr. 526147 vom 18. September 1894) benutzt die Temperatur des Lichtbogens, um in einer luftleeren Kammer Metalle zu verdampfen und so gleichfalls in diese Kammern eingebrachte Gegenstände mit dem sich wieder verdichtenden Metalle zu überziehen. Von den zahlreichen, der Patentschrift beigegebenen Skizzen von Ausführungsformen mag Fig. 62 als Beispiel dienen. In derselben bezeichnet: *H* den luftleeren Behälter, *I* Glasplatten, *aa* aus Metall bestehende oder mit Metall überzogene Stäbe, zwischen denen ein Lichtbogen erzeugt werden soll.

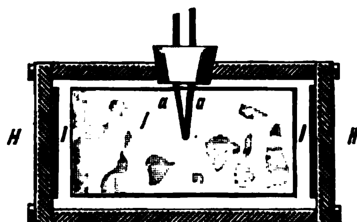


Fig. 62.

In dem Apparate (U. S. A. P. Nr. 512604) wendet Coffin mehrere Lichtbogen zum Schweissen an. Die Gegenstände werden zusammengestossen und bilden gegenüber einem von oben kommenden Kohlenstabe einen Pol des Hauptlichtbogens. Gleichzeitig wird unter der Schweissstelle zwischen zwei Kohlestäben ein zweiter Lichtbogen erzeugt.

Nach seiner Patentschrift U. S. A. P. Nr. 515652 vom 27. Februar 1894 lenkt Coffin den von einer geeigneten Elektrode zu dem zu erhitzenden Arbeitsstücke überspringenden Lichtbogen durch einen Magneten beliebig aus seiner Richtung ab.

In einem anderen seiner zahlreichen Erhitzungsapparate lässt Coffin von einem der Kohlestäbe eines Stabbündels einen Lichtbogen zu dem zu erhitzenden Gegenstande übertreten, während die übrigen Stäbe so angeordnet sind, dass sie, ohne den Gegenstand selbst zu berühren, beim Einschalten in den Stromkreis ins Glühen gerathen (U. S. A. P. Nr. 520300 vom 22. Mai 1894).

Auch diejenigen Apparate zur Metallbearbeitung, in denen das Prinzip des Lagrange- und Hoho-Verfahrens zu vervollkommnen gestrebt wird, mögen an dieser Stelle wenigstens erwähnt sein. Bekanntlich benutzt man in diesem Falle den zu erhitzenden Gegenstand als Kathode in einer wässrigen Salz- bezw. Säurelösung gegen-

über einer sehr grossen Anode, so dass lediglich an der Kathode eine beträchtliche Stromdichte herrscht. Der hier sich entwickelnde Wasserstoff umhüllt die Kathode. Es muss sich also zwischen dieser und der umgebenden Flüssigkeitsschicht ein Lichtbogen bilden, in welchem erstere schnell sehr hoch erhitzt wird. Die Wasserstoffatmosphäre schützt den Gegenstand vor Verbrennung. — Neue Apparatformen für die Ausführung dieses Verfahrens sind die von Hunter (U. S. A. P. Nr. 320359 und 320360 vom 22. Mai 1894), Coffin (U. S A. P. Nr. 522151 vom 26. Juni 1894) (Fig. 63).

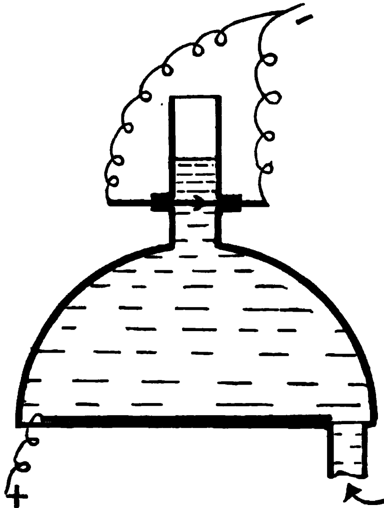


Fig. 63.

In Hunters erstem Apparate besitzt der Flüssigkeitsbehälter flaschenförmige Gestalt. Am Boden liegt die Anode. Die Kathode, der zu erhitzende Gegenstand, wird durch den Hals eingeführt. Sobald die Erhitzung beginnen soll, wird durch ein Rohr im Boden der Elektrolyt eingeführt, um nach beendigter Erhitzung sofort zurückgezogen zu werden. — Der zweite Apparat besitzt Rohrform. Oberhalb und unterhalb des als Kathode dienenden zu erhitzenden Gegenstandes befinden sich möglichst grosse Anoden. Der Elektrolyt läuft oben ein und unten ab.

Coffin's eben genannter Apparat ist in fast allen Theilen identisch mit demjenigen von Lagrange und Hoho.

Eine zweite Ausführungsform (U. S. A. P. Nr. 530021 vom 27. Nov. 1894) wird zum Erhitzen von Bolzen und ähnlichen kleineren Gegenständen vorgeschlagen.

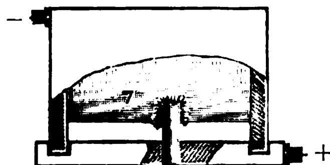


Fig. 64.

Ein aus leitendem Materiale (Blei z. B.) gebauter Flüssigkeitsbehälter dient als Anode. Ein isolirt aufgelegter Metalldeckel ist mit Oeffnungen versehen, durch welche die zu erhitzenden Gegenstände in den Elektrolyten L eingeführt werden. Gefäss und Deckel sind so in einen Stromkreis eingeschaltet, dass die den Deckel berührenden, in den Elektrolyten eintauchenden Gegenstände zu Kathoden werden. Der Elektrolyt sollte am besten aus einer Wasserstoffverbindung bestehen

oder andere flüchtige und brennbare Kationen enthalten, so dass sich zwischen Kathode und dem Elektrolyten durch die Gasschicht hindurch ein Lichtbogen bilden muss.

4. In der letzten Gruppe elektrischer Schmelzöfen befinden sich die zu erhitzenden Gegenstände in einem Raume, in welchem zwischen zwei oder mehreren Kohlepolen Lichtbogen erzeugt werden. Die zu erhitzenden Substanzen sind auch wohl innerhalb dieses Raumes in Gefässe, Muffeln, Tiegel u. dgl. eingeschlossen. Einem Theile dieser Apparate scheint Moissan's letzter Ofen als Vorbild gedient zu haben. Diese Konstruktion wurde am Schlusse des Jahres 1893 veröffentlicht und mag hier des Vergleiches wegen mit angeführt werden (Comptes rendus, Bd. 117, S. 679). Der Heerd dieses kleinen Ofens besteht aus einem Kalksteinblocke (pierre de Courson), in welchen eine rechteckige Vertiefung ausgearbeitet ist. Die Wandungen dieses Hohlraumes sind mit etwa 10 mm

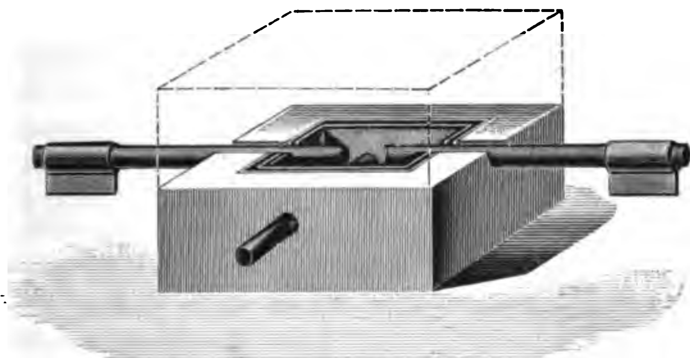


Fig. 65.

dicken Magnesiaplatten und auf diesen mit ebenso dicken Kohleplatten belegt. Durch zwei gegenüberliegende Seitenwände sind zwei kräftige Kohlestäbe eingeführt. Selbstverständlich ist die Kohleausfütterung des Schmelzraumes an diesen Stellen so weit ausgebrochen, dass die Elektroden nicht berührt werden, und dass an dieser Stelle auch kein Lichtbogen überspringen kann. Rechtwinklig zu den Elektroden, aber etwas tiefer, ist horizontal oder mit einer Steigung bis zu 30° ein Kohlerohr durch eine dritte Wand eingeführt. Die zu erhitzende Substanz befindet sich in diesem Rohre oder wird durch dasselbe in den Schmelzraum eingeführt. Das Ende des Rohres sollte etwa 10 mm unter dem Lichtbogen liegen. Als Deckel für den Schmelzraum dient zunächst wieder eine Kohle-, dann eine Magnesia-Platte und schliesslich ein Kalksteinblock. (Fig. 65.)

In dem ersten Ofen von Chaplet (D. R.-P. Nr. 74537 vom 17. August 1893) ist das die Beschickung aufnehmende Rohr *D* Figuren 66 u. 67) so angeordnet, dass es von Aussen beschickt und entleert werden kann. Der Ofen selbst besteht aus den ausgehöhlten Kalksteinblöcken *A* und *B*, durch welche die Lichtbogenelektroden *C*, die Richtung des Erhitzungsrohres oberhalb des letzteren kreuzend, eingeführt sind. Eine zweite Ausführungsform, mit einseitig offener Muffel, ist in Figur 68 dargestellt.

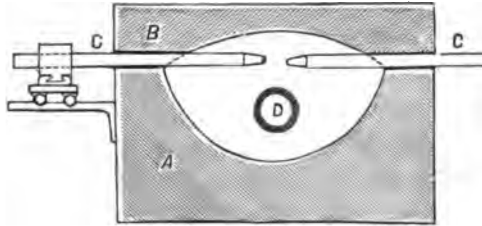


Fig. 66.

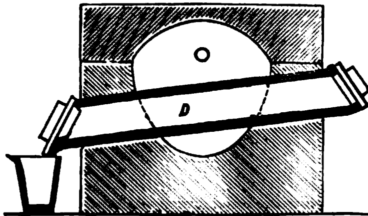


Fig. 67.

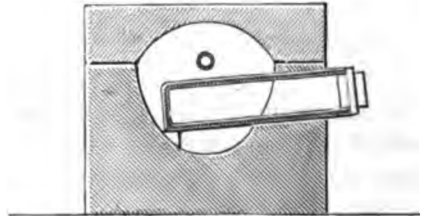


Fig. 68.

Auf denselben Namen ist ein zweites Patent (D. R.-P. Nr. 77896 vom 19. Jan. 1894) ertheilt, das folgende Konstruktion betrifft. Der Heerdblock *a* und der Gewölbeblock *b* sind aus ähnlichem Material und in ähnlicher Weise wie bei dem eben beschriebenen Ofen hergestellt. In den Block *a* sind mehrere Sümpfe oder Heerde *e* ein-

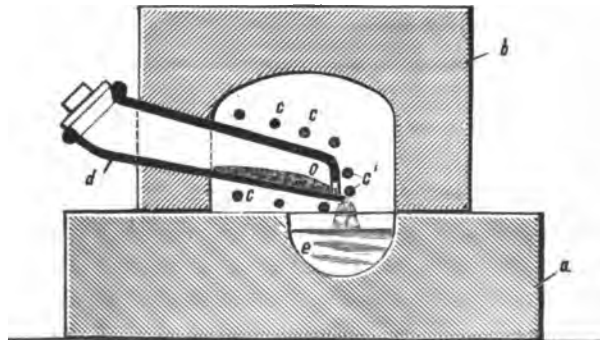


Fig. 69.

gelassen und ist die Einrichtung getroffen, dass nach Füllung eines Sumpfes der Block *a* unter dem Blocke *b* soweit zur Seite gezogen

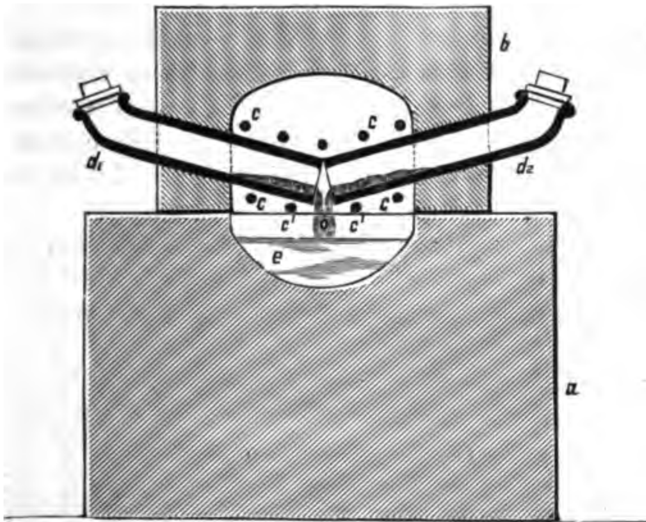


Fig. 70.

werden kann, dass ein neuer Sumpf unter die Mündung *o* der Beschickungsrohre kommt, von denen entweder eins (*d*) oder zwei (d_1 und d_2) in das Gewölbe eingeführt sind. Mit *c* und c^1 sind die Lichtbogenelektroden bezeichnet. (Fig. 69 u. 70.)

Thwaite (Engl. Pat. Nr. 6000 von 1893) ordnet zwei Schmelztiegel übereinander an. Der obere ist in einen Mantel eingesetzt und mit einer Oeffnung im Boden versehen; der untere verschliesst den nach unten vorspringenden Mantel. Durch den Mantel und die Wandungen des oberen Tiegels sind zwei oder mehrere Elektroden zur Erzeugung von Lichtbogen eingeführt. Zwischen dem Boden des oberen und dem Rande des unteren Tiegels sind durch den Mantelvorsprung weitere Elektroden eingeführt, damit auch dieser Raum durch Lichtbogen erwärmt werden kann. Der obere Tiegel bildet also den Schmelzraum, während der untere als Sumpf zur Ansammlung der geschmolzenen Massen dienen soll. — Wenn auch der Gedanke der Anordnung von Schmelz- und Sammelbehälter nicht zu verwerfen ist, so ist doch aus der ganzen Abfassung der Patentschrift und den beigegebenen Zeichnungen ersichtlich, dass der Erfinder im elektrischen Schmelzen noch manche Erfahrung machen muss, ehe sein Tiegel eine praktisch brauchbare Form annimmt.

Eine ganze Reihe von Erhitzungsvorrichtungen ist von Girard und Street konstruirt worden. Die erste Form wurde neben meh-

reren anderen in dem Englischen Patente Nr. 13340 vom Jahre 1893 beschrieben. Sie soll dazu dienen, elektrisch leitende Stäbe, Platten oder Draht zu erhitzen. Die zu erhitzenden Gegenstände wurden zu diesem Zwecke durch eine möglichst enge Kammer geschoben, in welche gleichzeitig mindestens ein Kohlenstab so eingeführt wird, dass zwischen diesem und dem zu erhitzenden Gegenstande ein Lichtbogen entsteht. Pulverförmiges Material wird durch ein vertikal gestelltes Rohr geschickt, welches in einer durch Lichtbogen erhitzten Kammer steht.

In den neuesten Patenten derselben Erfinder (D.R.-P. Nr. 78237 vom 13. Mai 1894) ist nun dieses Erhitzungsprinzip auf Schmelztiegel ausgedehnt, zwischen deren äusserem Mantel und einem entsprechenden Kohlekörper ein Lichtbogen überspringt. Um aber ein möglichst gleichmässiges Erhitzen zu erzielen, werden die Lichtbogen durch Wechselströme, welche durch die Windungen um die Tiegelhülle gelegter Solenoïde gehen, in kreisende Bewegung versetzt.

Die Patentschrift giebt folgende Ausführungsformen und Modifikationen dieses Systems an:

Der zweckmässig aus Kohle bestehende Tiegel *v* (Fig. 71) ist in der Mitte des Ofens mittelst seines Randes auf den ringförmigen Vorsprung eines Kohlenblockes *a* aufgehängt, welcher auf Absätzen eines aus feuerfestem Materiale (MgO, SiO_2) bestehenden Blockes *g* ruht, letzterer liegt auf einem anderen, aus feuerfestem Materiale gebildeten Blocke *f*. Ein ebenfalls aus feuerfestem Materiale bestehender Block *h* bedeckt die oberen Theile von *a* und *g*, während zwei aus Kohlenstoff bestehende Blöcke *c* und b die innere Ofeneinrichtung vervollständigen.

Diese Theile werden sämmtlich von einem Eisenrohr *w* umschlossen, welches an seinem unteren und oberen Ende von je einem, beispielsweise aus Bronze bestehenden und in nichtleitender Verbindung mit dem Rohre *w* stehenden Deckeln *j* und j^1 bedeckt ist. Die Mittel zur Verhinderung der elektrischen Verbindung zwischen *j*, j^1 und *w* sind in der Zeichnung der Deutlichkeit halber fortgelassen.

Die Blöcke *c* und *f* sind behufs Durchtritts einer Kohlenelektrode *e* durchbohrt, welche den unteren Theil des Tiegels *v* umschliesst, ohne ihn jedoch an irgend einem Punkte zu berühren. Die Elektrode *e* ist mit einer mittleren senkrechten Bohrung versehen, auf welcher oben eine Kugel *x* aus Kohlenstoff liegt, und steckt mit ihren unteren Enden in einem Kohlenhalter *o*, welcher in einer mittelst Bajonetverschlusses oder in sonst geeigneter Weise

an dem unteren Abschlussdeckel *j* befestigten Kappe *m* befestigt ist. Letztere ist mit einem Hahn *n* und einem Anschlussstutzen *u* versehen.

Der Tiegel *v* wird auf seinem Sitze *a* mit Hülfe eines vorn in dem Kohlenhalter *l* steckenden Kohlenstöpsels *d* gehalten; der Kohlenhalter *l* sitzt in einer mittelst Bajonetverschlusses oder in anderer Weise an dem oberen Abschlussdeckel j^1 befestigten Haube *k* mit Gewindestutzen und Gewindedeckel zum Einklemmen einer Glimmerplatte, und wird mittelst der in der Haube angeordneten Feder *r* auf einen innen in die Haube eingeschraubten Ring *q* herabgedrückt. Der Kohlenstöpsel *d* hat eine mittlere rohrförmige Bohrung *i* erhalten. Beim Festklemmen der Haube *k* auf dem Deckel j^1 drückt man den

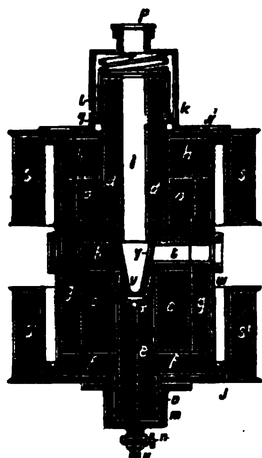


Fig. 71.

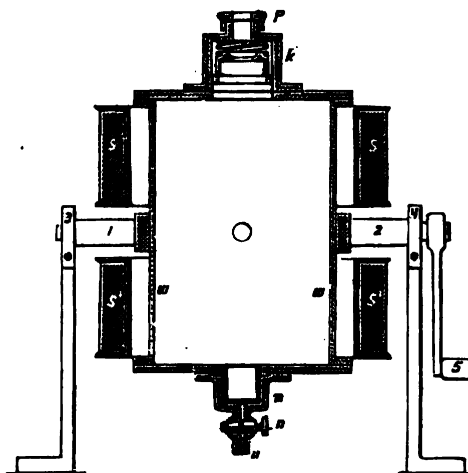


Fig. 72.

Stöpsel *d* mit einer der Wirkung der Feder *r* entsprechenden Kraft gegen den Tiegel *v*.

Wenn man die obere und untere Abschlussplatte *j* und j^1 mit den beiden Polen einer beliebigen Stromquelle in Verbindung bringt, kann man zwischen dem Tiegel *v* und der Kohle *e* einen Lichtbogen erzeugen. Zur Entwickelung dieses Lichtbogens kann man einen Kohlenstab durch die senkrechte Bohrung der Kohle *e* einführen, mit dem Boden des Tiegels in Berührung bringen und hernach herausziehen. Um diesen Lichtbogen, welcher sich stetig bildet, eine um die äussere Fläche des Tiegels herum kreisende Bewegung zu verleihen, werden um den Eisenmantel *w* herum zwei Solenoïde *s* und s^1 angeordnet, welche von dem elektrischen Strom in solchen Richtungen durchflossen werden, dass sich an den Enden des Eisen-

mantels *w* zwei entgegengesetzte Pole bilden. So wird in dem Innern des Ofens ein magnetisches Feld erzeugt, welches den Lichtbogen veranlasst, eine Kreisbewegung in einer senkrecht zur Tiegelachse liegenden Ebene zu beschreiben.

Man kann die Entzündung des Ofens auch durch die in der Aushöhlung der Kohlenelektrode *e* liegende Kohlenkugel *x* bewirken. Zu diesem Zwecke wird ein Kautschukrohr an den Stutzen angeschlossen, dessen anderes Ende mit einem Kautschukball beliebiger Grösse in Verbindung steht. Beim Zusammendrücken dieses Balles wird die Kugel emporgeworfen, so dass sie den Boden des Tiegels *v* berührt, um sodann wieder in die Aushöhlung der Elektrode *e* zurückzufallen. Den auf diese Weise entwickelten Lichtbogen setzt man durch Einfluss des magnetischen Feldes in schnell drehende horizontale Bewegung.

Der Hahn *n* dient dazu, nach der Entwickelung des Lichtbogens das Innere des Ofens von der äusseren Atmosphäre abzuschliessen.

Der Tiegel erhält in gewisser Höhe eine Oeffnung *y*, entsprechend einem durch die Blöcke *b*, *g* und das äussere Eisenrohr *w* gebohrten Kanal *t*. Wenn das in den Tiegel *v* eingeführte Material mit Hülfe der in vorliegendem Apparat erzielbaren hohen Temperatur geschmolzen ist, dreht man den Ofen um die wagerechte Achse (Fig. 72, S. 137) in einer senkrecht zum Kanal *t* liegenden Ebene, damit das Material ausfliessen und aufgefangen werden kann.

Die Oeffnung *y* kann durch einen auf dem oberen Theil des Tiegels vorzusehenden Ausflussschnabel ersetzt werden, welcher mit dem Ausflussloch durch einen in dem inneren Ofenfutter geeignet angeordneten Kanal in Verbindung steht.

Die Drehachse des Ofens (Fig. 71 u. 72) ist in zwei Theilen von der Ofenmasse isolirt und einmal mit dem Tigel *v* mit Hülfe des Stöpsels *d* und der Haube *k* und das andere Mal mit der Elektrode *e* mit Hülfe der Haube *m* in elektrischer Verbindung. Die Solenoïde *s* und s^1 werden in geeigneter Weise in den Stromkreis entweder parallel oder nebeneinander eingeschaltet. Der Strom wird an zwei isolirten Stellen der Drehachse durch die Lager dieser Achse geleitet, was die Drehung des Ofens gestattet, ohne den Lichtbogen auszulöschen und ohne die Abkühlung des in dem Tiegel befindlichen Materials herbeizuführen.

Die Oeffnung der Abflussrinne *t* kann während der Erhitzung luftdicht verschlossen werden, in analoger Weise wie die Oeffnung *i* in dem Stöpsel *d*. Zu letzterem Zweck kann der Stöpsel *d* einen

frei in die Oeffnung *i* eintretenden Verschlussstopfen aufnehmen, welcher die Wärme auf das im Tiegel befindliche Material konzentrirt und den Gasraum des Ofens abschliesst.

Die Ein- und Auslässe für die Gase können so angeordnet werden, dass man die Arbeit in geeigneten Atmosphären und unter beliebigem Druck ausführen kann.

Bei dem in Fig. 72 gezeigten, drehbar gelagerten Ofen bezeichnen 1 und 2 die beiden von dem Ofen isolirten Wellenzapfen, die in den Lagern 3 und 4 ruhen. 5 ist eine Kurbel zur Drehung des Ofens. Die Drehung kann jedoch, je nach der Grösse und Schwere des Ofens, auch durch andere Mittel bewirkt werden.

Fig. 73 zeigt ein Ausführungsbeispiel des Ofens für den Fall, dass man die Erhitzung des Tiegels mittelst eines auf dessen Innenfläche kreisenden Lichtbogens bewirken will.

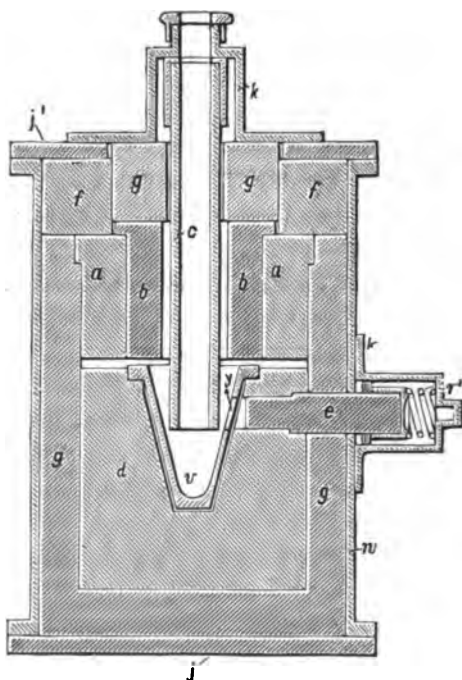


Fig. 73.

Der Tiegel *v* wird hier von einem Kohlenblock *d* umschlossen, der wiederum von einem aus die Wärme schlecht leitenden Material, beispielsweise Magnesia, Kieselerde etc., bestehenden Körper *g* umgeben wird. *a* und *b* sind Kohlenblöcke zur Wärmekonzentrirung in dem Tiegel; *f* und *g* sind Blöcke aus schlecht leitendem Material. Die Blöcke *a* und *b* sind derart in dem Ofen angeordnet, dass sie gleichzeitig den Tiegel *v* und die Elektrode *c* von dem Ofen isoliren. Die Elektrode *c* ist rohrförmig und sitzt in einem mittelst Bajonetverschlusses an dem oberen Abschlussdeckel j^1 befestigten und von dem Eisenmantel *w* isolirten Kohlenhalter *k*. Die Elektrode *c* kann in ähnlicher Weise wie bei vielen Bogenlampen in einem drehbaren Kohlenhalter sitzen, um sie zwecks Erzeugung des Lichtbogens mit dem Tiegel *v* in Berührung zu bringen, welcher Lichtbogen dann mittelst eines geeigneten, beispielsweise des mit Bezug auf Fig. 71 beschriebenen magnetischen

Feldes auf der inneren Fläche des Tiegels *v* zwischen diesem und der äusseren Fläche der Elektrode *c* herumbewegt wird.

Die Zuführung des Stromes zum Tiegel *v* geschieht mittelst der Kohlenelektrode *e*, welche in einem Kohlenhalter sitzt, der in dem an dem Metallmantel *w* mittelst Bajonetverschlusses oder in anderer Weise befestigten Gehäuse k^1 angeordnet und mittelst einer Feder r^1 angedrückt wird. Von der Kohlenelektrode *e* geht der Strom zum Block *d* und von dort zum Tiegel *v*. Um den Tiegelinhalt auslaufen zu lassen, wie mit Bezug auf Fig. 71 und 72 beschrieben, zieht man die Elektrode *e* mit Kohlenhalter und dem Gehäuse *k* aus dem Ofen heraus. Wenn es wünschenswerth erscheint, den Tiegel ganz zu entleeren, ohne Unterbrechung des elektrischen Stromes, wird die den Strom zuführende Elektrode *e* in einer der Ausflussrinne diametral gegenüberliegenden Oeffnung gelagert. Die Ausflussrinne wird während der Erhitzung durch eine der für die Stromzuleitungsvorrichtung vorbeschriebenen gleichartigen Vorrichtung verschlossen, um die Atmosphäre im Innern des Ofens zu begrenzen und die Hitze desselben auf den Tiegel zu konzentriren.

Fig. 74 stellt einen Ofen für den Fall dar, dass man den Lichtbogen auf der Oberfläche des Tiegels oder allgemeiner um eine zur Achse des den Lichtbogen bildenden Stromtheiles parallele Achse kreisen lassen will. In diesem Falle besteht der Mantel *w* zweckmässig aus nichtmagnetisirbarem Material.

Das magnetische Feld wird geschaffen von einem konzentrisch um den Ofenmantel gelagerten Eisenkern 6 mit beispielsweise zwei Windungen 7, die von zwei Wechselströmen in auf einander folgenden Phasen durchflossen werden, derart, dass der Maximalpunkt der einen Phase dem Nullpunkt der andern Phase entspricht. Die Figuren 75 und 76 zeigen Beispiele in der Anordnung zweier solcher magnetischen Felder.

Die Windungen 8 und 9, Fig. 75 u. 76, liegen in demselben Stromkreise und sind so gruppirt, dass sie in dem Eisenring 6, in dem in Fig. 75 gezeigten Falle, zwei entgegengesetzte Pole diametral bilden und in dem Falle Fig. 76 gleichfalls ungleichmässige Pole erzeugen, welch letztere aber an den Stellen entstehen, wo die von den Windungen magnetisirten Eisenkerne mit dem Eisenring 6 zusammentreffen. Die Windungen 10 und 11 sind so gruppirt, dass sie bezw. dieselben Wirkungen erzielen, wie sie mit den Windungen 8 und 9 erreicht sind.

Wenn unter obigen Bedingungen die Windungen 8 und 9 von einem Wechselstrom und die Windungen 10 und 11 von einem

anderen Wechselstrom durchflossen werden, welche beiden Ströme in solchen Phasen auf einander folgen, dass der Maximalpunkt der einen dem Nullpunkt der andern Phase entspricht, so wird in dem Innern des Ringes ein magnetisches Feld geschaffen, welches sich um die durch den Mittelpunkt des Ringes gehende senkrechte Achse mit einer Geschwindigkeit dreht, welche der Anzahl der Polaritätswechsel der angewendeten Ströme entspricht.

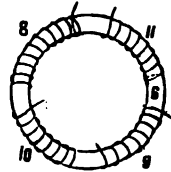


Fig. 75.

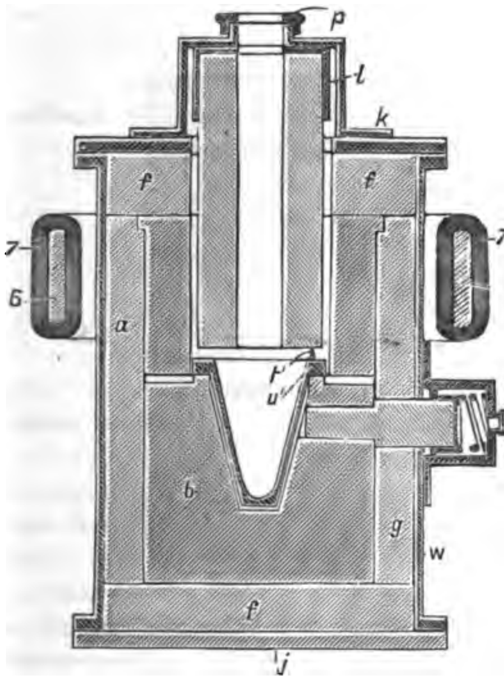


Fig. 74.

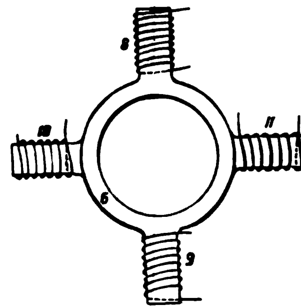


Fig. 76.

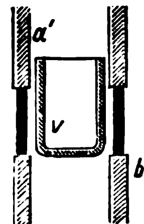


Fig. 77.

Es ist klar, dass ein solches auf den Lichtbogen $t^1\, u^1$, Fig. 74, wirkendes magnetisches Feld diesen Lichtbogen in einer zu diesem parallelen und durch den Mittelpunkt des das magnetische Feld bestimmenden Ringes gehenden Achse zu drehen sucht.

Behufs Entwickelung des Lichtbogens können besondere selbstthätig oder von der Hand zu bethätigende Vorrichtungen angewendet werden. Die vorbeschriebenen Oefen sind mit Abflusskanälen, Dreh- bezw. Kippvorrichtungen und anderen Vorrichtungen ausgestattet, um den Tiegel zu entleeren, ohne die Erhitzung zu unterbrechen.

Die Fig. 77 zeigt eine Anordnung, bei welcher mit Hülfe des magnetischen Feldes (Fig. 74) ein Lichtbogen gedreht wird, der sich zwischen den Enden zweier als Elektroden dienenden Rohre a^1 b^1, in deren Innenraum sich der Tiegel befindet, bildet. Man erhält zufolge der Wirkung des magnetischen Feldes einen Lichtbogen, welcher sich mit grosser Geschwindigkeit um den Tiegel *v* dreht, und erzielt eine entsprechend hohe Hitze.

Der Tiegel *v* sammt den Elektroden a^1 und b^1 kann auch in einem abgeschlossenen Wärmesammler angeordnet werden.

Der Elektromagnet wird heute vielfach zur Veränderung der Richtung des Lichtbogens in der elektrischen Erhitzungstechnik be-

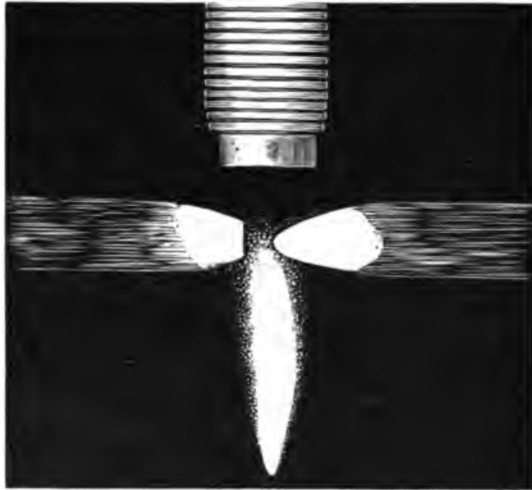


Fig. 78.

nutzt. Ich erinnere besonders an Zerener's Löthverfahren, wie es in den Sitzungsberichten des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses vom Jahre 1893 ausführlich beschrieben ist. Wie aus vorstehender Abbildung ersichtlich, erzeugt er durch Annäherung eines Elektromagneten, dessen Kraftlinien senkrecht zu denjenigen des Lichtbogens liegen, eine Absenkung des letzteren, welche an die Stichflamme eines Löthrohres erinnert.

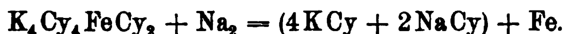
Derselbe Gedanke ist übrigens auch schon in einem älteren Patent von Rogerson, Statter und Stevenson aus den achtziger Jahren (D. R.-P. Nr. 43470) ausgesprochen. Die Erfinder wollen den Lichtbogen in ihrem elektrischen Schmelzofen ebenfalls durch Elektromagnete nach Bedarf auseinander bezw. auf das zu schmelzende Material ziehen.

Metalle.

Die Leichtmetalle.

Alkalimetalle.

Die zerstörte Hoffnung, Alkalimetalle, besonders das Natrium zur Aluminiumgewinnung zu benutzen, hatte das Interesse an der Gewinnung dieser Metalle etwas eingeschläfert. Erst im letzten Jahre scheint es sich auf diesem Gebiete wieder etwas zu regen, nachdem nicht nur die praktische Durchführbarkeit, sondern auch die gewiss beachtenswerthen Erfolge mit der Goldextraktion durch Cyanidlösungen bekannter geworden sind. Zur Fabrikation von Cyankalium aber gebraucht man nicht unbeträchtliche Mengen von Natrium, da sich dieses Metall immer noch billiger herstellen lässt als das Kalium. Das technische 100prozentige Cyankalium wird heute ausschliesslich nach dem bekannten Verfahren von Erlenmayer dargestellt:



$$K_4Cy_4FeCy_2 + Na_2 = (4KCy + 2NaCy) + Fe.$$

Die Haupt-Natriumfabrikanten arbeiten heute nach Castner's elektrolytischem Verfahren (D. R.-P. Nr. 58121), der Zerlegung von Aetznatron; zwei andere Fabriken treffen Vorkehrungen zur Einführung von Borchers' Natriumverfahren (Z. f. angew. Chemie 1893).

Es bedarf wohl kaum einer Erwähnung, dass wie in den meisten Fällen, so auch hier an Stelle von Natrium auch Natriumlegirungen Verwendung finden können. Schon im Jahre 1889 machte Rogers auf die Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz unter Benutzung von Blei- oder Zinkkathoden aufmerksam. Er erhielt auf diese Weise Blei-Natrium mit bis zu 17 Prozent und Zinn-Natrium mit bis 50 Prozent Na. In neuerer Zeit hat Vautin diese Versuche wieder aufgenommen. Wenn er aber nach seinen Patentschriften (Engl. P. Nr. 13568 und 20404 von 1893 und D. R.-P. Nr. 78001 vom 9. Januar 1894), über welche auch mehrfach in der Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1893 berichtet wurde, wirklich arbeitet, so wird er kaum irgend welchen positiven Erfolg zu erwarten haben. Auch seine neuesten Apparate, die er in einem Vortrage vor dem Londoner Bezirksverein der Society of Chemical Industry beschrieb, sind zum mindesten nicht neu, in der beschriebenen Form aber auch kaum dauernd brauchbar. Diese letzteren Apparate sind in dem Journal of the Soc. of Chem. Industry (1894, Heft 5, S. 448—455) und der

Z. f. angew. Chemie (1894, Heft 17, S. 528) beschrieben und illustrirt. Im Interesse deutscher Industrieller mag zum Ueberfluss noch darauf hingewiesen sein, dass der gleiche Apparat bereits im Jahre 1844 von Napier (Engl. P. Nr. 10362 von 1844 und Nr. 684 von 1845) in England patentirt erhalten wurde (vgl. auch Borchers, Elektrometallurgie, II. Aufl. Braunschweig 1895).

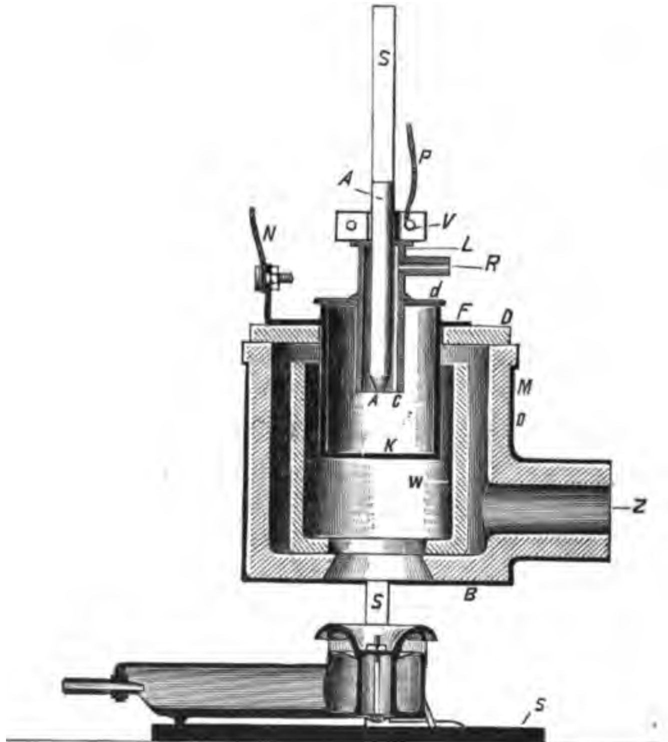


Fig. 79.

Erdalkalimetalle.

Neuerungen auf diesem Gebiete sind kaum zu verzeichnen. Ein Apparat von Borchers, wie er in Heft 11 der Z. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie veröffentlicht wurde, soll lediglich ein für Versuchs- und Unterrichtszwecke bestimmtes betriebsfähiges Modell der in der metallurgischen Technik längst in Betrieb befindlichen Apparate darstellen, und ist diesen Zwecken entsprechend konstruirt.[1])

1) Dieser Apparat wird von der Firma E. Leybold's Nachfolger, Cöln, geliefert; er ist auch als Gebrauchsmuster (Nr. 31994) beim deutschen Patentamte eingetragen.

In den als Kathode dienenden eisernen Tiegel *K* ist als Anode ein von dem Porzellanrohre *C* umhüllter Kohlestab *A* eingehängt. Letzterer wird, in die mit dem Leitungsdrahte *P* verschrobene Klammer *V* eingeklemmt, durch den ringförmigen Porzellandeckel *L* gehalten. Das Porzellanrohr wieder wird durch einen Wulst von dem ebenfalls ringförmigen Porzellandeckel *d* getragen, während der Tiegel vermittelst des Flansches *F* auf dem aus einer oder zwei Chamotte-

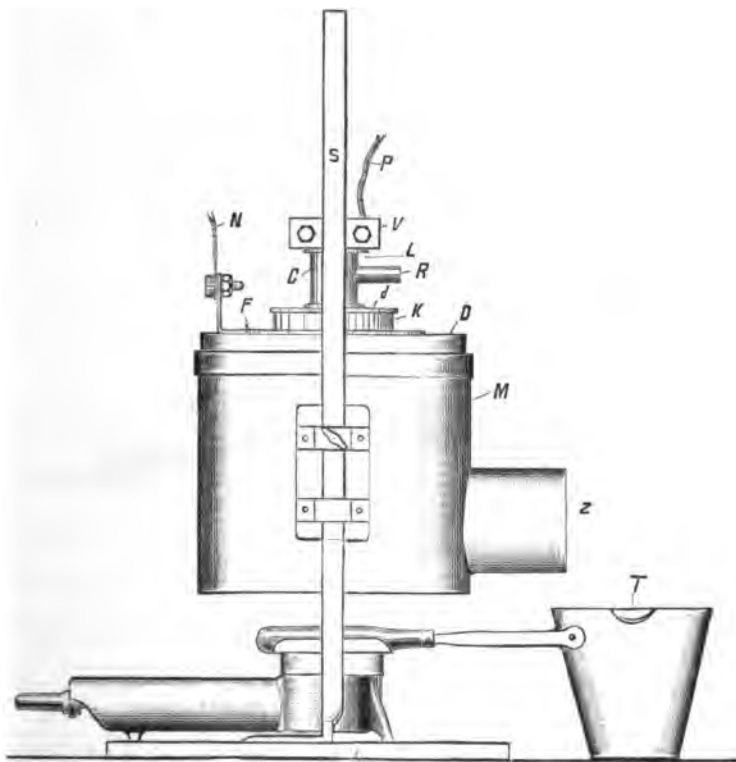


Fig. 80.

platten gebildeten Deckel *D* einer Perrotfeuerung ruht. Die Heizkammer derselben besteht aus einem weiteren, in den an einem Stative *S* verstellbar befestigten Eisenblechmantel *M* eingesetzten Chamotterohre *O* und dem Einsatze *W* aus feuerfester Thonmasse. Beide ruhen auf der mit einer centralen Oeffnung versehenen Chamotteplatte *B*. Der Einsatz *W* soll die Heizgase eines beliebigen kräftigen Gasbrenners zunächst um die Tiegelwandungen nach oben führen, von wo aus sie dann in dem Zwischenraume zwischen *W* und *O* abwärts fallen, um schliesslich durch den Fuchs *z* zu entweichen.

Ein nach oben gebogener Fortsatz des Flansches *F* ist durch Verschraubung mit der Leitung *N* verbunden.

Während man den vollständig zusammengesetzten leeren Tiegel eine Zeit lang anwärmt, schmilzt man am besten in einem zweiten Tiegel *T* das zu elektrolysirende Salz ein. Um während des Anwärmens eine Oxydation des besonders innen vorher gut gereinigten Tiegels *K* und ein Verbrennen der Anode *A* zu verhüten, kann man eine Holzkohle in ersteren einlegen, die natürlich entfernt werden muss, sobald die Schmelze fertig zum Eingiessen ist.

Während der Elektrolyse setzt sich das Metall in fortwährend wachsender Kugelform an die Tiegelwandungen, während das Chlor, in *C* emporsteigend, durch das Rohr *R* abgeleitet wird.

Vorschriften für die zweckmässigste Arbeitsweise bei der Abscheidung der verschiedenen Metalle folgen in den 1895 herausgegebenen Heften der genannten Zeitschrift.

Der Apparat eignet sich für die Darstellung von Magnesium Beryllium und auch Lithium.

Erdmetalle.

Die Aluminiumindustrie entwickelt sich auf der von Héroult und Kiliani geschaffenen Basis der Elektrolyse von elektrothermisch geschmolzenen Aluminiumverbindungen. Die neueren Versuche, Aluminiumsulfid zu elektrolysiren, dürften erst dann Bedeutung gewinnen, wenn man im Stande ist, ein reines Sulfid hinreichend billig herzustellen. So lange man dazu von einem Oxyde ausgeht, ist es doch wohl praktischer, dieses Oxyd direkt zu elektrolysiren.

Die elektrolytische Herstellung von Aluminiumlegirungen nach Cowles hat ganz an Bedeutung verloren. Das englische Werk arbeitet schon seit mehreren Jahren nicht mehr.

Die Gesammt-Aluminium-Erzeugung soll betragen haben

im Jahre 1888	. . . .	9500 kg
„ „ 1889	. . . .	22000 „
„ „ 1890	. . . .	30500 „
„ „ 1891	. . . .	75000 „
„ „ 1892	. . . .	130000 „
„ „ 1893	. . . .	171000 „
„ „ 1894	. . . .	321000 „

Die Nachfrage nach dem Metalle ist übrigens auch entsprechend gewachsen. Trotzdem scheint sich die Erfindungswuth auf diesem Gebiete etwas gelegt zu haben, wenn sie auch sporadisch hin und wieder hervorbricht.

So beschäftigen sich drei auf den Namen W. E. Case lautende Patentschriften (U. S. A.-Patente Nr. 512801, 512802 und 512803 vom 16. Januar 1894) mit der Beschreibung höchst unpraktischer Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxydhydrat. Aus letzterem will der Erfinder durch Elektrolyse Aluminium gewinnen.

Gooch und Waldo ziehen mit der stattlichen Anzahl von sieben Patenten allein in den Vereinigten Staaten (U. S. A.-Patent Nr. 527846—527851 und Nr. 528365) ins Feld. Sie wollen ein Salzgemisch, bestehend aus 55 Proz. Kryolith, 12 Proz. Aluminiumchlorid, 5 Proz. Magnesiumchlorid, 28 Proz. Kochsalz in einem eisernen, mit Kohle ausgefütterten Kessel schmelzen und elektrolysiren. Als Kathode dient der Kessel bezw. dessen Ausfütterung, als Anode ein Kohlestab oder deren mehrere. In die Schmelze soll während der Elektrolyse Wasserstoff eingeleitet oder eine geeignete Wasserstoffverbindung eingebracht werden. Die Patentschriften überbieten sich nun in der Aufzählung möglicher und unmöglicher Wasserstoffverbindungen, unter denen selbst Wasser nicht vergessen ist. Soweit die Verwendung derselben möglich ist, ist sie auch nicht unbekannt, wenn sie sich bisher auch in der Praxis noch nie bewährt hat. Der illustrirte Apparat ist ebensowenig neu wie brauchbar.

Schwermetalle.

Silber.

Wenn wir an dieser Stelle nur solche Prozesse berücksichtigen wollen, bei denen Silber elektrolytisch in Lösung gebracht und wieder abgeschieden wird, so ist heute thatsächlich nur von einem wirklich in Betrieb befindlichen Verfahren zu berichten, nämlich dem von Moebius. Nähere Angaben über dasselbe finden sich bereits in metallurgischen Lehrbüchern (Schnabel, specielle Metallhüttenkunde; Borchers, Elektrometallurgie), so dass ein Eingehen auf Einzelheiten hier nicht am Platze ist. Es mag nur erwähnt werden, dass in Folge der Silberkrise ausser der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. keine andere deutsche Scheideanstalt mehr zur Elektrolyse übergegangen ist. Verfasser, dem von der Direction der obengenannten Gesellschaft die Besichtigung der Anlage bereitwilligst gestattet wurde, hat nur wenige elektrolytische Einrichtungen gesehen, welche in Bezug auf Einfachheit des Betriebes, Schnelligkeit und Sauberkeit der Arbeit mit diesem messen könnten. Ohne von den Grundsätzen des ursprünglichen Patentes

abzuweichen, hat man begreiflicher Weise die Apparate nach Kräften vereinfacht. Wenn daher heute Vorrichtungen construirt und patentirt werden, welche weder in Anlage noch in Betrieb Vereinfachungen gegenüber der bisherigen Arbeitsweise erkennen lassen, so wird dieselbe auch da keinen Anklang finden, wo man die Lizenzgebühren für das ältere Patent etwas hoch findet. Diesem Schicksal wird jedenfalls der Apparat von House, House und Symon (Engl. P. Nr. 16002 von 1894) nicht entgehen. Bezüglich der Einrichtung desselben mag daher auf die Z. f. Elektrot. und Elektrochemie (1894, S. 367) verwiesen sein.

Gold.

Wenn die Goldgewinnung aus Erzen und anderem goldführenden Materiale von jeher das Interesse der Elektrochemiker lebhaft beschäftigt hat, so ist es doch erst der Firma Siemens & Halske in den letzten Jahren gelungen, ein praktisch wirklich durchführbares und durchgeführtes Verfahren der metallurgischen Technik zu übergeben. Es handelt sich in diesem Falle allerdings nur um ein Füllungsverfahren. Die Lösung des Goldes wird ausserhalb der elektrolytischen Zersetzungsapparate durch Cyankaliumlösungen bewirkt. Die Möglichkeit dieses Vorganges war schon vor etwa 50 Jahren von Bregation (Journ. f. pr. Chemie, Bd. 31 S. 367) und Elsner (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 37, S. 333) nachgewiesen.

Letzterer stellte folgende durch spätere Versuche bestätigte Gleichung dafür auf:



$$Au_2 + 4\,KCy + O + H_2O = 2\,AuKCy_2 + 2\,KHO.$$

Trotzdem ist dieser Lösungsprozess mit einigen Umschreibungen Gegenstand eines Patentes (Mac Arthur-Forrest) geworden, welches allerdings den vor englischen und deutschen Gerichten angestrengten Nichtigkeitsklagen nicht Stand gehalten hat. Das zweite Stadium dieses Goldgewinnungs-Verfahrens bestand bisher in einer Fällung des gelösten Goldes durch Zink, an dessen Stelle auch Aluminium vorgeschlagen war. Diese Fällungsmethode aber bedingte einen beträchtlichen Cyanverlust, da Zink nur bei einem grossen Ueberschusse an freiem Cyankalium wirksam ist. Es sind nun hauptsächlich die Cyanverluste, welche durch das Siemens'sche Verfahren vermieden werden. Bei dem Interesse, welches begreiflicherweise gerade diesem Theile des Gesammtprozesses entgegengebracht wird, mögen einige Mittheilungen der Firma Siemens & Halske und ihres Vertreters in Transvaal (A. von Gernet) hier folgen. Dieselben stützen sich auf Betriebsresultate einer auf den Werken der Rand Central Reduction Co. zu Worcester, Südafrika (Transvaal) eingerichteten Anlage.

Nach diesem Verfahren werden die goldhaltigen Erze und Rückstände mit schwacher Cyankaliumlösung behandelt, wodurch das Gold zum grössten Theile in die Flüssigkeit übergeht; die Lösung wird alsdann durch den von einer Dynamomaschine gelieferten elektrischen Strom zersetzt und das Gold auf Bleiplatten ausgeschieden, worauf das Gold durch Abtreiben dieser letzteren gewonnen wird.

Eigenschaften der Erze, welche sich für Anwendung des Verfahrens eignen. Da das Verfahren auf der Auflösung des Goldes in Cyankaliumlösung beruht, darf das Erz, damit das Verfahren sich mit Vortheil anwenden lasse, solche Bestandtheile, welche Cyankalium zersetzen, nicht oder nur in nicht zu grosser Menge enthalten, oder es muss möglich sein, dieselben unschädlich zu machen.

Solche Bestandtheile sind namentlich: freie Schwefelsäure, Ferrosulfat, Ferrisulfat, unedle Metalle und solche Verbindungen derselben, welche sich in Cyankalium lösen.

Sind die schädlichen Bestandtheile in Wasser löslich, so wird vor Anwendung des Verfahrens das Erz mit Wasser ausgelaugt; auch kann hierbei Kalk in Anwendung kommen.

Ferner ist die lösende Wirkung des Cyankaliums langsam und unvollkommen, wenn das Gold in Form von groben Körnern vorhanden ist.

Endlich ist der prozentische Ertrag des Verfahrens geringer, wenn der Goldgehalt ein sehr reicher ist.

Hiernach eignen sich für die Anwendung des Verfahrens am besten quarzige und pyritische unzersetzte Erze und Amalgamationsrückstände (Tailings) von mittlerem und geringem Goldgehalt in metallischer Form und in feiner Vertheilung.

Vorbereitung des Erzes. Damit möglichst viel Gold gewonnen wird, müssen die Erze oder die Tailings in feines Pulver verwandelt werden; bei Tailings ist dies vorher zum Zweck der Amalgamirung bereits geschehen.

Goldgewinnungsanlage. Diese Anlage besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen, der Extraktionsanlage und der Fällungsanlage; die Werke, in welchen die Golderze zerkleinert oder die zu verarbeitenden Rückstände gewonnen werden, setzen wir als bekannt voraus.

Die Extraktionsgefässe sind grosse eiserne Behälter von etwa 100 Cubikmeter Inhalt. Der Goldsand oder die Tailings werden in dieselben eingefüllt, mit der Cyankaliumlauge in eigenthümlicher Weise übergossen und durch Rührwerke von besonderer Konstruktion in Bewegung gesetzt; in besonderen Fällen ist das Rühren unnöthig.

Nachdem die Lösung des Goldes in genügendem Masse erfolgt ist, wird die Lauge abgelassen und in die Fällungsanlage gebracht, während der ausgelaugte Sand entfernt wird.

Die Konstruktion der Rührwerke ist bei sandigem und thonigem Rohmaterial (tailings oder slimes) verschieden.

Zur Elektrolyse gelangen Lösungen, welche einen Goldgehalt von etwa 8 g per 1000 kg Lösung besitzen. Man arbeitet mit einer Stromdichte von etwa 60 Ampère per qm und braucht dazu 4 Volt Spannung. Das Kathodenmaterial muss folgenden Anforderungen entsprechen: 1. Das gefällte Gold muss daran haften bleiben; 2. zur möglichsten Reduktion der Anlagekosten muss es in dünnen Schichten, Platten oder Blechen verwendbar sein; 3. es muss sich leicht von Gold scheiden lassen; 4. es darf nicht elektropositiver als das Anodenmaterial sein. — Da Quecksilber an sich und besonders bei der geringen Stromdichte zu theuer werden würde, hat man Blei als geeignetste Substanz gewählt. Als Anodenmaterial dient Eisen, Kohle ist nicht haltbar genug. Eisen wird zwar auch angegriffen; es bildet sich aber auf diesen Anoden Berlinerblau, das man wieder auf Cyankalium verarbeiten kann.

Die Anlage besteht aus vier Bottichen von je 6 × 2,50 × 1,25 m. In denselben hängen als Anoden Eisenbleche von 2,15 m Länge, 0,92 m Breite und 0,003 m Dicke. Bleiplatten von entsprechenden Dimensionen sind in leichte Holzrahmen eingespannt; sie dienen, wie gesagt, als Kathoden. Die Verbindung mit den Leitungen geschieht in bekannter Weise; die Hauptleitungen liegen auf den Längswänden der Bottiche.

Behufs Regelung der Flüssigkeitszirkulation sind die Elektroden so angeordnet, dass die eine nicht ganz bis auf den Boden des Gefässes reicht, während die andre auf dem Boden ruht, aber mit dem oberen Rande in der Flüssigkeit untertaucht.

Die Entfernung zwischen den Elektroden wird durch Leisten am Boden und den Seitenwandungen aufrecht erhalten; sie beträgt etwa 0,030 m.

Die Zersetzungsgefässe werden unter Verschluss gehalten. Monatlich einmal nimmt man die Kathoden heraus und zwar eine nach der andern, ohne den Betrieb zu unterbrechen. Die mit 2 bis 12 Proz. Gold bedeckten Bleiplatten werden eingeschmolzen. Das Blei wird abgetrieben. An Stelle der alten Bleiplatten werden frische eingesetzt. Der monatliche Bleiverbrauch beläuft sich auf 340 kg, entsprechend einem Kostenaufwande von etwa 12 ℳ per Tonne Erz.

Der Elektricitätsbedarf zur Fällung der Lösungen einer auf monatlich 3000 Tonnen Erz eingerichteten Laugerei beträgt 2400 Watt, theoretisch 3,5 P.S., praktisch 5 ind. P.S.

Verbrauch von Cyankalium. Cyankalium wird ausser für Gold und andere Metalle noch durch die Luft und die in derselben enthaltene Kohlensäure zersetzt. Dieser Verbrauch ist in jedem Falle verschieden, je nach der Beschaffenheit des Erzes oder der Tailings.

Bei den Tailings in Transvaal wurde in einer Anlage, welche per Monat 3000 tons von ca. 5 dwts Gold per ton enthaltenden Tailings verarbeitet, 0,25 lbs Cyankalium per ton Tailings verbraucht.

Arbeitskraft. A. Menschliche. An menschlicher Arbeitskraft wurden in Transvaal auf einer Anlage für 3000 tons monatlichen Erzverbrauch an Beamten, Aufsichtspersonal und Arbeitern verwendet: zwei Aufseher und fünf schwarze Arbeiter.

B. Mechanische. Dieselbe Tailings-Anlage gebraucht:

für die elektrolytische Goldfällung ca. . . . 5 HP.,

für den Gesammtbetrieb . . . . 25 HP.,

inbegriffen elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung zum Betriebe der Rührwerke u. s. w.

Anlagekosten. Die Kosten für die Behälter und die Fördervorrichtungen der Extraktions- und der Fällungsanlage sind an verschiedenen Orten sehr verschieden; indessen lassen sich dieselben nach der Menge der Erze oder Tailings schätzen.

Man kann annehmen, dass jeder Extraktionsbehälter die täglich zu verarbeitende Menge Tailings enthalten muss und täglich einmal gefüllt und entleert wird, und dass 3 bis 6 solche Behälter aufgestellt werden, je nach der Beschaffenheit der Tailings und der Anzahl der Laugungen.

Bei dem elektrischen Theil kann man sich auf die zum Betrieb der Fällungsanlage nöthigen Dynamomaschinen mit Zubehör beschränken; indessen ist es zweckmässig, elektrische Beleuchtung der ganzen Anlage und elektrische Kraftübertragung zum maschinellen Betrieb der Rührwerke und Pumpen hinzuzufügen.

Bei einer Anlage von 3000 tons Tailings per Monat sind die Kosten der elektrischen Einrichtung, ohne Fracht, Zoll und Montage, ungefähr die folgenden:

elektrische Einrichtung zum Betrieb der Fällungsanlage . . . . ℳ 250,—

elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung . . . . „ 750,—

Betriebskosten, Ausbringen, Rentabilität. Bei der oben erwähnten Anlage in Transvaal, welche monatlich 3000 tons Tailings verarbeitet, betrugen die Betriebskosten:

	per Monat	p. ton Tailings
Aus- und Einfüllen der Bottiche (durch einen Unternehmer und dessen Arbeiter)	£ 125	10,0 d
Cyankalium	„ 75	6,0 „
Kalk	„ 15	1,2 „
Soda	„ 6	0,5 „
Bleiblech	„ 14	1,1 „
Eisenblech	„ 28	2,2 „
Weisse Arbeiter	„ 65	5,2 „
Eingeborne, Lohn und Nahrung	„ 20	1,9 „
Kohlen	„ 57	4,6 „
Magazin- und Generalunkosten	„ 41	3,2 „
	£ 450	35,9 d = 3 sh.

Das Ausbringen betrug im Durchnitt 70 %.

Die Rentabilität zeigt folgende Berechnung:

Der Goldgehalt der Tailings betrug durchschnittlich 5 dwt (etwa 8 g) per ton; da das Ausbringen 70 % betrug, wurden 525 oz (etwa 16 kg) Rohgold gewonnen, dessen Werth (1 oz = £ 3,10) £ 1847,10 betrug.

Zieht man die Betriebskosten mit . . . . „ 695,— ab,

so bleibt per Monat ein Betrag von . . . . £ 1152,10.

Von diesem Betrag sind abzurechnen: Kosten der Tailings, Gehalt des Managers; der Rest ergiebt Zinsen und Dividende.

Die Rand Central Ore Reduction Co., Limited, in Johannesburg (Transvaal) hat in dem ersten Jahr nach Errichtung der Worcester-Anlage trotz bedeutender Abschreibungen eine Dividende von 25 % zur Vertheilung gebracht.

Der durch dieses Verfahren erzielbare Gewinn erhöht sich noch erheblich mit der Grösse des Betriebes.

Vergleich des Verfahrens mit demjenigen von Mac Arthur-Forrest. Mac Arthur-Forrest laugt ebenfalls die Tailings mit Cyankalium aus, fällt aber das Gold aus der goldhaltigen Lauge durch Zinkspähne.

Diese Art der Fällung bedingt zunächst die Anwendung verhältnissmässig starker Lösungen von Cyankalium, weil nur aus einer solchen das Gold durch Zink mit genügender Ausbeute ausgefällt wird. Dadurch, dass eine bedeutend wirksamere Art der Fällung,

diejenige durch den elektrischen Strom eingeführt wird, ist es möglich, viel schwächere Lösungen von Cyankalium zu verwenden; hierdurch wird aber der Verbrauch an Cyankalium, welches in die Goldländer unter bedeutenden Kosten eingeführt werden muss, sehr erheblich reduzirt.

Während bei dem Mac Arthur Forrest-Verfahren Cyankaliumlösung von ca. 0,3 % verwendet wird, enthält hier die starke Lösung nur 0,05 bis 0,08 %, die schwache dagegen nur 0,01 %.

Der Verbrauch an Cyankalium in der oben erwähnten 3000 tons-Anlage betrug im ersten Jahre per Monat £ 75, während derselbe beim Mac Arthur Forrest-Verfahren in einer ebenfalls 3000 tons Tailings per Monat verarbeitenden Anlage auf £ 220 angegeben wird.

Es ist richtig, dass durch die Anwendung schwächerer Lösungen es nöthig wird, die Zeit der Auslaugung erheblich zu vergrössern und die Anzahl der Behälter zu vermehren. Trotzdem fallen die Betriebskosten bei dem Siemens-Verfahren bedeutend niedriger aus.

Ein weiterer Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass bei demselben das Gold als fester Niederschlag auf dünnem Bleiblech gewonnen wird, während bei dem Mac Arthur Forrest-Verfahren das Gold als loses Pulver, mit Zinkspähnen vermischt, erhalten wird. Das Niederschlagen des Goldes auf Blei bringt zunächst den Vortheil mit sich, dass dies mühsame Reinigen und Aufsuchen des Goldpulvers in den Fällbottichen wegfällt, es verdient aber noch erwähnt zu werden, dass die Entfernung des Bleis, durch den bekannten Prozess des Abtreibens, keine Schwierigkeiten bietet und das Blei wieder gewonnen wird, während die Entfernung des Zinks durch Auflösung in Säure oder anderen Chemikalien geschieht, wobei Zink und Säure verloren gehen.

Die ökonomische Ueberlegenheit des Siemens-Verfahrens über das sogenannte Mac Arthur Forrest-Verfahren drückt sich dadurch aus, dass, bei einer Anlage von 100 tons Tailings täglich, die Betriebskosten per ton Tailings nach ersterem Verfahren sich auf 3 Shilling, nach demjenigen von Mac Arthur Forrest, nach Angabe von Eissler, auf 7 bis 8 Shilling stellen.

Von sonstigen Neuerungen sind zwar einige amerikanische Patente zu nennen. Dieselben beziehen sich aber fast ausschliesslich auf Amalgamatoren, in denen unter Benutzung von Kochsalz-, Sulfid- oder Cyanidlösungen Elektrolysirvorrichtungen angebracht sind. Als Kathode dient in dem einen Falle Quecksilber, in dem andern eine amalgamirte Metallplatte. Da die Resultate mit besser konstruirten Apparaten bisher nicht den gehegten Erwartungen entsprochen haben,

so mag auf die Patentschriften und deren Referate in der Zeitschr. für Elektrot. und Elektrochemie verwiesen sein:

Raber, Amalgamator, U. S. A. P. Nr. 517762;
Edwards, Amalgamator, U. S. A. P. Nr. 518543;
Danckwarth, Apparat und Verfahren zur Gewinnung von Gold und Silber aus Erzen, U. S. A. P. Nr. 526099;
Ludwig, Amalgamator, U. S. A. P. Nr. 527150;
Peletan und Clerici, Gold aus Erzen, U. S. A. P. Nr. 528023;
Hannay, Apparat zur Goldextraktion, U. S. A. P. Nr. 529263.

Kupfer.

Für die deutschen und wahrscheinlich auch für alle europäischen übrigen Kupferhüttenleute, soweit sich dieselben mit Elektrolyse beschäftigen, brachte das Jahr 1894 wenig Gutes. Zu ungünstigen geschäftlichen Konjunkturen kommen Nachrichten aus Amerika, die gewiss nicht ermuthigend wirken. So schreibt das Engineering and Mining Journal Folgendes:

„Eine elektrolytische Kupferraffinationsanlage des Anaconda-Bergwerkes zu Anaconda (Montana, Ver. St. Nordam.) ist nahezu vollendet. Ein Theil derselben ist schon seit Juli in Betrieb und hat bis Mitte Oktober etwa 2250 Tonnen Reinkupfer geliefert. Die Gesammtanlage ist auf eine Tagesleistung von 50 Tonnen Reinkupfer berechnet. Die Raffinationskosten werden von der Direktion (H. Thofehrn) zu 0,57 Mark per kg angegeben. Auf Grund der bisherigen sehr befriedigenden Resultate beabsichtigt die Gesellschaft eine zweite grosse Anlage zu Great Falls in demselben Staate einzurichten.“

„Die Aussichten fremder Raffinerieen, sich aus den Vereinigten Staaten mit Rohmaterial zu versorgen, sind also glücklicherweise sehr schlechte,“ so ergänzt die genannte Zeitschrift ihren Bericht. „Wir werden bald nur raffinirtes Metall liefern und nach einiger Zeit auch wohl fertige Fabrikate. Vielleicht werden wir auch noch das Rohmaterial von Europa holen, statt es nach dort zu schicken. Die europäischen Werke, welche bisher auf unser Rohmaterial angewiesen waren, müssen sich nach anderen Bezugsquellen umsehen. Da es aber kein anderes Land giebt, welches die früher von uns verschickten Metallmengen produzirt, scheint es, dass eine Anzahl europäischer Raffinerieen bald ohne Arbeit sein wird. Das mexikanische und ein grosser Theil südamerikanisches Rohkupfer wird sicher von nordamerikanischen Raffinerieen herangezogen werden.“ — Ein Kommentar zu diesem Berichte ist überflüssig.

Eine zweite Nachricht desselben Blattes sagt, dass auch die Calumet & Hecla-Gesellschaft ihre Schmelzhütte zu Buffalo durch eine elektrolytische Raffinerie ersetzen will. Man denkt an den Bezug des elektrischen Stromes von der Niagara-Krafterzeugungsanlage, welche die elektrische Pferdekraft für 30 bis 40 Mark per Jahr abgiebt.

Was nun die Technik der elektrolytischen Kupfergewinnung betrifft, so ist es gewiss höchst anerkennenswerth, dass die Aktien-Gesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen die Veröffentlichung ihrer mit dem Marchese- und dem Siemens-Verfahren erzielten negativen Resultate gestattet hat. Cohen (Chemiker der genannten Gesellschaft) berichtet darüber Folgendes (Z. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1894, Heft 2):

In der Bleihütte der genannten Gesellschaft fällt bei der Arbeit ein Rohstein ab, der 7—8 % Cu, ausserdem 10 % Pb und 0,05 % Ag enthält, und in der Hütte auf einen Konzentrationsstein von 15 bis 20 % Cu, 5 % Pb und 0,04 % Ag weiter verarbeitet wurde. Da in diesem Steine beim Verkauf Cu und Ag sehr schlecht, Pb gar nicht bezahlt wurde, beschloss die Gesellschaft, die Metalle selbst zu gewinnen. Hier bot sich ihr ein angemessenes Verfahren in dem von dem Ingenieur Eugenio Marchese bei der „Società Anonima di Miniere, di Rame e di Elettro-Metallurgia“ in Genua eingeführten Prozesse, der es gestatten sollte, das Cu durch Elektrizität zu gewinnen und die Rückstände auf Pb und Ag zu verarbeiten.

Das Prinzip des Marchese-Verfahrens ist bekannt. Nachdem in Genua Laboratoriumsversuche, die mit Stolberger Material ausgeführt waren, günstige Resultate geliefert hatten, begann man unverzüglich mit Versuchen in grösserem Maassstabe in Stolberg. Dieselben währten zwei Monate hindurch, vom Februar bis April 1885, und das erhaltene Kupfer war von ausserordentlicher Reinheit. Dies bewiesen zwei Analysen, die in Stolberg und Genua ausgeführt; die Resultate zeigten

I. in Genua 99,95 % Cu,
II. in Stolberg 99,92 % Cu.

Auf Grund dieser Resultate entschloss man sich zu einer grösseren Anlage in der Stolberger Bleihütte. Diese, die imstande sein sollte, in 24 Stunden 500—600 kg Cu auszubringen, bestand aus 56 Bädern, verbleiten Holzbottichen von 2,20 m Länge, 1 m Höhe, 1 m Breite.

In jedem Bade befanden sich 15 Anoden und 16 Kathoden, in der Weise geordnet, dass je eine Kathode Anfang und Ende bildete, im übrigen Anoden und Kathoden abwechselten. Die Entfernung von Anoden und Kathoden betrug je 5 cm.

Herstellung der Anoden. Man verfügte in Stolberg über Kupferstein von drei verschiedenen Konzentrationen: sie enthielten

Konz. I	II	III
7—8 %;	15—20 %;	c. 50 % Cu.

Von diesen konnte der zweite direkt zur Herstellung der Anoden verwendet werden, der erste wurde durch Rösten und Zusammenschmelzen mit SiO_2-haltigen Stoffen angereichert, der dritte fand Verwendung zur Herstellung der Laugen. Die genauere Zusammensetzung des zur Herstellung der Anoden verwendeten Steines geben folgende Analysen:

	Analyse der Stolberger Hütte	des Genueser Laboratoriums
Cu	17,20	24,78
Pb	23,70	12,74
Fe	29,18	34,23
S	21,03	27,94
SO_3	0,69	—
SiO_2	0,88	—
Ag	0,0623	0,056.

Die Zusammensetzung variirt demnach. Als Durchschnitt kann man nach einer Reihe späterer Analysen folgende Zahlen betrachten:

Cu	15—16
Pb	14
Fe	41—42
S	25
Ag	0,050.

Die Dimensionen der Anoden waren folgende: Höhe 80 cm, Breite 80 cm, Dicke 4 mm.

Hergestellt wurden sie in der Art, dass man den geschmolzenen Stein aus dem Ofen in einen grossen eisernen Bottich fliessen liess, aus dem man ihn mit eisernen Löffeln in eiserne Formen schöpfte. Zum Zweck der langsamen Kühlung, die durchaus nöthig war, da die Platten sonst Sprünge zeigten und brüchig waren, wurden die Formen in den Erdboden eingelassen. Zur Zuleitung des Stromes ward beim Guss ein Kupferstreifen von 2 cm Breite, 3 mm Dicke in die Platte hineingesteckt, der ungefähr bis zur Mitte reichte.

Derselbe war ausserhalb des Bades umgebogen und an der Hauptleitung, die aus einer Kupferstange von 3 cm Durchmesser bestand, mit einer Klemmschraube befestigt. Um ein Reissen der Anoden durch ihr Gewicht zu verhüten (eine jede derselben wog 125 kg), waren dieselben auf zwei Holzleisten gestützt, die unten das Bad entlang gezogen waren.

Kathoden. Die Kathoden bestanden aus Kupferblechen von 80 cm Höhe, 80 cm Breite, 1 mm Dicke. An dieselben waren oben vier Kupferstreifen von 2 cm Breite vernietet, die an einem Querstreifen, der an einer quer über das Bad gelegten Holzleiste entlang lief, befestigt waren. Dieser führte zur Hauptleitung, die ebenso wie die Hauptleitung bei den Anoden beschaffen war.

Elektrolyt. Die zu zersetzende Lösung wurde durch Auslaugen des reichsten Steines von ca. 50 Prozent Cu mit verdünnter H_2SO_4 gewonnen. Dieselbe enthielt beim Eintritt in die Bäder im Liter ca. 27—28 gr Cu und ca. 15 gr Fe.

Um die Lösung bequem durch die Bäder zirkuliren lassen zu können, waren die Bäder terrassenförmig aufgestellt, vom Grunde eines jeden Bassins führte ein Rohr von 5 cm lichter Weite über den Rand des nächst tiefer stehenden, so dass die Flüssigkeit kontinuirlich in Bewegung war.

Elektrische Maschinen. Die nöthige elektrische Kraft lieferten zwei Dynamomaschinen von Siemens & Halske vom Typus CF_{17}, die imstande sein sollten, in 24 Stunden 500 kg Cu abzuscheiden. Dieselben lieferten bei 700 resp. 800 Touren 430 Ampères bei einer Spannung von 35 Volt. Die Stromdichte in jedem Bade betrug 30 Ampères pro Quadratmeter, die Spannung 1 Volt.

Rentabilität. Dass die Rechnung von Marchese, welcher bei seinem Verfahren, wie aus früheren Veröffentlichungen bekannt ist, eine Verzinsung des Anlagekapitals von 75 Prozent ermittelt hatte, verschiedene Irrthümer zu Grunde liegen mussten, hat die Praxis inzwischen zur Genüge bestätigt. Das Marchese-Verfahren ist nirgends in Betrieb.

Erfolg der Anlage. Die Stolberger Anlage wurde in Betrieb gesetzt und erfüllte im Anfang alle Erwartungen, die daran geknüpft waren. Die Bäder funktionirten vorzüglich, das abgeschiedene Cu war sehr rein. Indess begann schon nach wenigen Tagen die Spannung der Bäder allmählich zu steigen. Sie stieg in einzelnen Fällen bis 5 Volt. Der Grund dieser Erhöhung bestand

zunächst in einer massenhaften Schwefelabscheidung an den Anoden, die den Zutritt des Elektrolyten zu den Metallen hinderte. Ferner stellte sich bei der Elektrolyse noch ein weiterer Uebelstand heraus: Durch das Herauslösen von Cu und Fe aus den Anoden ging der Zusammenhang derselben verloren, grössere Mengen bröckelten ab und füllten auf dem Grunde des Bassins die Zwischenräume zwischen Anoden und Kathoden. Sie bewirkten, indem der Strom diesen bequemeren Weg einschlug, einen Kurzschluss, und der Elektrolyt blieb unzersetzt. Schliesslich muss auch die Polarisation schwächend gewirkt haben. Dass thatsächlich eine Polarisation stattfand, konnte man daraus ersehen, dass die Spannung in den Bädern nachliess, wenn man sie einige Tage ausser Betrieb setzte. Es wurde auch auf diese Weise ein Betrieb versucht, wurde aber bald wieder aufgegeben. Da man den Grund der Polarisation in der Bildung von PbO_2 suchen zu müssen glaubte, vermehrte man den Kupfergehalt und verminderte den Bleigehalt der Anoden, aber die Resultate wurden nicht besser. Auch ein Variiren im Eisengehalt schaffte keine Aenderungen.

Auch das abgeschiedene Kupfer war nicht rein, es enthielt Sb, Bi, Pb, Fe, Zn, S. Man entschloss sich, die löslichen Kupfersteinanoden aufzugeben und ging zu unlöslichen Bleianoden über. Es wurde zunächst ein kleiner Versuch gemacht und, als dieser gute Resultate lieferte, ein grösseres Bad eingerichtet. Der Elektrolyt war derselbe wie bei den Marchese-Bädern, nur hatte er den Vortheil, dass er länger benutzt werden konnte, da sich in ihm das Eisen nicht in dem Maasse anreicherte, denn er nahm aus den Anoden kein Fe auf. Die Resultate waren im Anfang gut. Die Spannung betrug 1,7 Volt. Bald aber verminderte sich die Menge des ausgeschiedenen Kupfers bis auf 60 Prozent der theoretisch berechneten Menge und gleichzeitig stieg die Spannung bis 2,15 Volt.

Der Grund lag wiederum in der Polarisation der Anoden. Durch die oxydirende Wirkung des Stromes wurde an diesen PbO_2 gebildet, das einen umgekehrten Strom hervorrief und so den Hauptstrom schwächte. Es galt also, diese Wirkung des Stromes zu eliminiren, das konnte durch reduzirende Mittel geschehen, ein solches fand sich in der schwefligen Säure. Diese sollte, an die Anoden geleitet, den dort entstehenden Sauerstoff aufnehmen und sich zu Schwefelsäure oxydiren. Zunächst wurde ein kleiner Versuch gemacht. Es wurde ein Bad mit vier Bleianoden von 0,37 Quadratmeter Oberfläche und vier verkupferten Bleikathoden von denselben Dimensionen eingerichtet. Der Elektrolyt enthielt in Lösung:

39,0 gr Cu,
14,4 gr Fe als Oxydulsalz,
3,9 gr Fe als Oxydsalz,
9,6 gr freie H_2SO_4 im Liter.

Die schweflige Säure wurde durch Verbrennen von Schwefel erzeugt und mit Luft vermengt in die Bäder eingeblasen. Die Spannung wurde allerdings in diesem Bade nicht vermindert, wohl aber das Ausbringen an Kupfer vermehrt. Auch zeigte dasselbe eine vorzügliche Beschaffenheit. Gehalt an Cu = 99,984 Prozent.

Als Uebelstand machte sich nur bemerkbar, dass sich in der Lösung sehr viel freie Schwefelsäure bildete, so dass beim Extrahiren des Kupfersteins sehr viel Salze aufgenommen wurden, die schliesslich im Bade auskristallisirten.

Es wurde nun ein grösseres Bad eingerichtet. Zum Einleiten benutzte man die schweflige Säure, die beim Rösten des Kupfersteines fortging. Dieselbe erwies sich aber als zu verdünnt. Man hätte die schweflige Säure von Muffelröstöfen benutzen müssen, hierzu wäre es aber nöthig gewesen, die gesammte Anlage zu verlegen. Ehe dies Projekt, dessen Verwirklichung mit grossen Kosten verknüpft gewesen wäre, weiter gedieh, trat die Firma Siemens & Halske mit einem neuen Verfahren an die Oeffentlichkeit, das der Stolberger Gesellschaft angeboten und von ihr acceptirt wurde.

Verfahren von Siemens & Halske. Nach dem mit der Firma abgeschlossenen Vertrage wurde Herr Dr. C. Höpfner mit der Einrichtung der Anlage beauftragt. Derselbe kam im April 1888 in Stolberg an und begann unverzüglich mit der Aufstellung der Bäder.

Das Prinzip des Siemens'schen Verfahrens ist ja auch zur Genüge bekannt. Nun entstanden aber bei der praktischen Ausführung, und zwar besonders bei der Klärung der durch Behandeln des Kupfersteines mit der Anodenflüssigkeit (Ferrisalze) erhaltenen und zu elektrolysirenden Laugen unvorhergesehene Schwierigkeiten. Zur praktischen Ausführung dieser sogenannten Laugenregeneration machte Höpfner folgenden Vorschlag. Die Anodenlösung sollte in ein grosses Fass übergeführt werden, das mit geröstetem Kupferstein in feiner Vertheilung beschickt war. Um Lösung und Kupferstein möglichst vollständig in Berührung zu bringen, wird das Fass um eine horizontale Achse in Rotation versetzt. Vor die Ausflussöffnung war ein Filtertuch gespannt, um den Schlamm zurückzuhalten. Man hoffte so den Bädern eine klare oder doch nur wenig getrübte Lauge

zuführen zu können. Es stellte sich jedoch schon nach einigen Umdrehungen heraus, dass kein Tropfen aus dem Fasse floss. Man sah sich genöthigt, das Filtertuch zu entfernen und nun ergoss sich eine braune schlammige Masse in die Zuleitungsröhren, die dieselben schnell mit Schlamm füllte und eine Entfernung und Reinigung nöthig machte. An einen kontinuirlichen Prozess war auf diesem Wege nicht zu denken.

Der hiernach praktisch erprobte Weg war folgender: Man hatte eine grössere Menge von Lauge in Reserve und zwar mindestens die Hälfte der in beiden Cirkulationen befindlichen. Diese wird mit Hülfe von rotirenden Fässern, die mit geröstetem Kupferstein gefüllt sind, der Regeneration unterworfen und dann geklärt. Ist die Anodenlauge unbrauchbar, so zieht man sie ab, für sie tritt die Kathodenlauge ein, für diese die regenerirte Reservelauge. Auf diese Weise lässt sich ein Kreisprozess herstellen, allerdings mit Aufwand von viel Raum zur Aufstellung der Fässer und Klärbecken und viel Dampfkraft zum Betrieb der Pumpen und Bewegung der Fässer.

Als zweites vereinfachtes Verfahren bot sich folgendes: Man füllte den gerösteten Kupferstein in Behälter, die mit mehreren übereinander liegenden falschen Böden versehen waren, und liess die zu regenerirende Flüssigkeit durch diese Schichten hindurchtreten. Man konnte dies Verfahren bis zur völligen Extraktion des Steines fortsetzen oder bis zur völligen Regeneration der Lauge. Man erhielt eine angereicherte ziemlich klare Flüssigkeit, deren letzte Trübungen durch eine Filtration über Cokes leicht entfernt werden konnten. Das Verfahren beanspruchte nur wenig Dampfkraft, die Füllung und Entleerung der Behälter war verhältnissmässig einfach, demgemäss entschloss man sich, diesen Weg zu betreten.

Einrichtung der Bäder. Die Bäder bestanden, wie bei Marchese, aus verbleiten Holzbottichen von 2,2 m Länge, 1,0 m Breite, 1,0 m Höhe.

In jedem Bade befanden sich 15 Anoden und 16 Kathoden. Die Kathoden bestanden, wie bereits oben gesagt, aus Metallblechen von den Dimensionen 80 cm $\times$ 80 cm $\times$ 1 mm.

Die Anoden wurden durch nebeneinander gereihte Kohlenstäbe von 1 cm Durchmesser und 45 cm Länge gebildet. Man zog eine Reihe von Stäben einer Platte, weil jene sich besser herstellen liessen, vor.

Indess machte eine gut leitende Verbindung der Stäbe mit der Hauptleitung Schwierigkeiten. Siemens & Halske hatten die Stäbe in

quergelegte Kupfer- oder Messingschienen gefasst, doch war dies im grossen nicht durchführbar. Auch Bleifassungen bewährten sich nicht. Auf Vorschlag von Höpfner traf man folgende Anordnung: Die Kohlenstäbe einer Anode wurden durch einen durchlochten Kupferstreifen geschoben, so dass sie mit einem Ende 3—4 cm aus demselben hervorstanden. Man befestigte Stäbe und Kupferstreifen möglichst aneinander, um ein Verschieben unmöglich zu machen und überzog dann den hervorstehenden Theil der Kohlenstäbe und den Kupferstreifen mit elektrolytischem Kupfer. Auf diesem Wege gelang es, eine genügend gut leitende Verbindung herzustellen.

Die Kathodenlösung konnte, wie bei dem Marchese-Verfahren angegeben, von Bad zu Bad weiter geleitet werden, da auch hier die Bäder terrassenförmig angeordnet waren; anders verhielt es sich mit der in den Zellen cirkulirenden Anodenlösung. Da die einzelnen Zellen eines Bades nicht mit einander in Verbindung standen, führte aus jeder Zelle ein Glasheber nach der korrespondirenden Zelle des nächst tiefer stehenden Bades.

Während der Elektrolyse wurde in die Anodenzellen Luft eingeblasen, um die Lösung durch die Bewegung gleichmässig den oxydirenden Wirkungen des Stromes auszusetzen.

Nach der Inbetriebsetzung der Bäder machte sich zunächst die Schwierigkeit geltend, den Zufluss der Anodenzellen gänzlich gleichmässig zu regeln. Die Glasheber wurden zunächst auf die Menge von Flüssigkeit, die sie durchliessen, geprüft und dann mit Hülfe von Quetschhähnen auf gleiche Mengen eingestellt, sonst trat sofort ein Uebersteigen der Flüssigkeit einer Zelle ein, dieselbe mischte sich mit der Kathodenlösung und stellte den erwarteten Erfolg der Trennung in Frage.

Ferner erwies sich das Pergamentpapier, das als Membran der Anodenzellen gebraucht wurde, als ein durchaus unzuverlässiges Material. Es bauschte sich bei längerem Aufenthalte in den Lösungen auf und zerriss bei den geringsten Veranlassungen.

Eine dritte Schwierigkeit brachten die Kohlenstäbe mit sich. Dieselben wurden schon nach kurzer Betriebszeit ungemein brüchig. Während sie vor dem Einbringen in die Bäder mit der Hand kaum zu zerbrechen waren, brachen sie im Bade bei den kleinsten Veranlassungen, stürzten auf den Boden der Zellen und zerrissen die seitlichen Membranen.

Diese fortwährenden Uebelstände brachten es mit sich, dass die Spannung in den Bädern sich beim Betrieb stetig steigerte. Ein

Bad, das anfänglich 0,98 Volt hatte, zeigte am neunten Tage 1,75 Volt.

Inzwischen hatte die Firma Siemens & Halske ein neues Bad konstruirt und nach Stolberg schicken lassen, das die Uebelstände des alten beseitigen sollte. Als Vorbild für diese Konstruktion scheint der Osmose-Apparat gedient zu haben.

Das Bad besteht aus 16 Zellen, die durch 16 Holzrahmen und zwei Schlussplatten in der Weise gebildet werden, dass man zwischen je zwei Holzrahmen ein Blatt Pergamentpapier legt und die 16 Holzrahmen sammt den zwei Schlussplatten durch ein eisernes Gewinde zusammenpresst. Man erhält so ein ziemlich dichtes, aus acht Anoden- und acht Kathodenzellen bestehendes Bad. Die Kathoden (Bleche) wurden durch Schlitze, die in den Oberleisten der ersten, dritten, fünften etc. Zelle ausgespart waren, eingeführt. Sie waren durch einen Querstreifen von Kupfer mit der Hauptleitung verbunden. Die Anoden, die auch hier aus Kohlestäben bestanden, wurden ebenfalls durch Oeffnungen in der Oberleiste eingebracht. Die Cirkulation des Elektrolyten wurde auf folgende Weise bewerkstelligt. In den Seitenwänden der Holzrahmen waren vier Kanäle ausgespart worden, je einer oben und unten. Von zweien dieser führten Seitenkanäle, die sich rechtwinklig abzweigten, in sämmtliche Anodenzellen, von den beiden anderen in sämmtliche Kathodenzellen, es konnten also zwei getrennte Ströme von Lösungen durch das Bad geleitet werden.

Zur Bewegung der Flüssigkeit wurde den Anodenzellen Luft zugeführt durch kleine Glasröhrchen, deren jede Zelle 10 enthielt.

Drei Monate lang wurden mit diesen Bädern Versuche angestellt, aber die Resultate waren nicht besser als vordem. So lange Anoden- und Kathodenlösung getrennt blieben, waren die Resultate leidlich, dies änderte sich sofort, wenn eine der Membranen zersprang. Es blieb zur Auswechslung der Membran nichts weiter übrig, als das ganze Bad auseinander zu nehmen und die gemischte Lösung mit frischer zu vertauschen. Solche Betriebsstörungen traten aber ziemlich häufig auf, da die Membranen, wie schon oben gesagt, die Neigung zeigten, leicht zu zerreissen und die Kohlestäbe schon nach kurzer Betriebszeit zerbrachen und ein Reissen der Membranen verursachten. Die Brüchigkeit der Kohlen mag dadurch verursacht sein, dass mit einer Spannung von 1,80 Volt gearbeitet wurde, während die Kohlen nach Angaben der Firma Siemens & Halske nur 1 Volt aushalten sollten. Die bei dieser hohen Spannung im Innern der Kohle sich entwickelnden Gase werden eine Lockerung des Materials veranlasst haben.

Hiermit schliessen die Versuche der Stolberger Gesellschaft ab. — Sie bestätigen das von Borchers in seiner Elektrometallurgie und einer späteren Veröffentlichung in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung (1893, Nr. 30 u. 32) über das Marchese-Verfahren und über alle mit Diaphragmen arbeitenden Apparate ausgesprochene, unabhängig von diesen Versuchen gewonnene Urtheil vollkommen.

Neuerdings scheint es der Firma Siemens & Halske gelungen zu sein, die Schwierigkeiten zu überwinden, da sie im Begriffe ist, eine Anlage nach gleichem Prinzipe einzurichten.

Zink.

Von der elektrolytischen Zinkgewinnung kann trotz zahlreicher Patente noch immer nicht behauptet worden, dass sie dauernd in den Betrieb eingeführt sei. Wir müssen dabei allerdings den einen Fall der Wiedergewinnung des Zinkes aus dem Zinkschaum des Rössler-Edelmann-Prozesses ausnehmen, in welchem man die bei der Zink-Aluminium-Entsilberung entfallende Zink-Silber-Legirung mit mehr als 60 Prozent Zn zur Silberabscheidung und zur Wiedergewinnung des Zinkes elektrolytisch verarbeitet. Mit Rücksicht darauf, dass man hier lösliche Anoden zur Verfügung hat, also mit verhältnissmässig geringer elektromotorischer Kraft auskommt, sind die Bedingungen für die Zinkabscheidung schon wesentlich günstiger, als bei denjenigen Prozessen, bei denen man mit unlöslichen Anoden arbeiten muss. Abgesehen von der Reinheit des Elektrolyten, der in diesem Falle aus einer wässerigen Lösung schwach basischer Zinksalze besteht, ist ganz besonders auf eine lebhafte Bewegung dieser Lösung während der Elektrolyse zu sehen. — Für die Reinigung und Aufrechterhaltung der Basizität des Elektrolyten giebt Pfleger (U. S. A. P. Nr. 495937 vom 18. April 1893) folgende Vorschrift:

„Um zunächst Zinklösungen zu reinigen, sollen basische Zinksalze: $ZnCl_2 \times 3ZnO$ oder $ZnSO_4 \times 4ZnO$, denselben zugesetzt werden. Diese Zinksalze fällen besser als Zinkstaub und andere in Vorschlag gebrachte Reinigungsmittel fremde Metalle als basische Salze, Hydrate oder Oxyde aus. Ausserdem verhindern dieselben die Lösung anderer in zinkhaltigen Anoden befindlicher Metalle und die Bildung schwammigen Metalles an der Kathode. Je nach der Natur der Anode, d. h. je nachdem dieselbe viel oder wenig Zink enthält, wird sich die Basizität des Elektrolyten erhalten oder vermindern. Im letzteren Falle muss für Ersatz von Zinkoxyd gesorgt werden,

damit die basische Reaktion des Elektrolyten stets wiederhergestellt wird. Zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit müssen den Elektrolyten gutleitende Salze, wie Kochsalz, Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat u. a. beigemischt werden.“

Was die Abscheidung fremder Metalle aus Zinksalzlösungen betrifft, so wird bei einem Gehalt der letzteren an Ferrosalzen ein Zusatz von basischen Zinksalzen, wie ihn Pfleger empfiehlt, kaum Erfolg haben. Jedenfalls muss dann, wenn man basische Zinksalze wirklich verwenden will, eine Oxydation der Ferrosalze durch Chlorkalk, Natriumhypochlorid oder durch Chromate vorausgehen.

Wie schon Schnabel's Handbuch der Metallhüttenkunde berichtet, werden in Hoboken zur Aufrechterhaltung der Flüssigkeitsbewegung rotirende Kathoden benutzt. Das gleiche Prinzip sehen wir z.B. in einem der Apparate von Bridgman (U.S.A.P. Nr. 526482 vom 25. Sept. 1894) in Anwendung. Die Konstruktion desselben ist aus den Fig. 81—84 ersichtlich. In denselben bezeichnet: *A* einen Flüssigkeitsbehälter; *B* eine mitten durch *A* geführte, mit Isolirung *r* versehene Welle; *D* Anoden mit Einschnitten *v*, welche über die Welle greifen; *E* Kathoden; *O* Keile, O^1 Schrauben zur Befestigung der Kathoden auf der Welle und Verbindung mit der Leitung. Fig. 84 zeigt die Kathodeneinrichtung: Ein Kupferblech *E* ist in einen Rahmen pp^1 aus nichtleitendem Materiale eingespannt und wird mit Graphit bedeckt. In der mittleren Oeffnung *q* ist die Keilnute q^1 vorgesehen. Ist der Niederschlag E^1 auf *E* hinreichend dick, wird er aus dem Rahmen pp^1 herausgehoben.

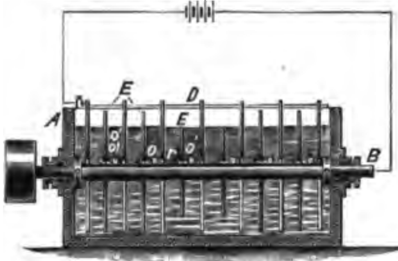


Fig. 81.

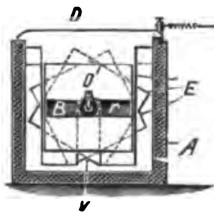


Fig. 82.

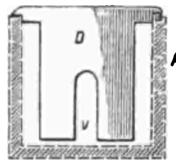


Fig. 83.

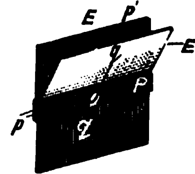


Fig. 84.

Dieser Apparat soll weniger als Neuerung, wie als Beispiel für den eben erwähnten Fall angezogen werden. Durch Drehung der

Kathoden die Flüssigkeitsbewegung zu befördern, ist ein längst bekannter Kunstgriff.

In Bezug auf die Zinkgewinnung aus Erzen müssen die „Erfindungen" von Choate wenigstens erwähnt werden. Seine Patentbeschreibungen setzen sich aus längst Bekanntem und Unwahrscheinlichem zusammen und bieten so allerdings etwas Neues. Er hat folgende Patente erhalten: U. S. A. P. Nr. 512361, Nr. 512362, Nr. 518711 und 518732; Engl. Pat. Nr. 456 und Nr. 8085 von 1894, und D. R.-P. Nr. 77567. Die Summe seiner Erfindungen besteht in Folgendem:

Um hüttenmännisch kaum verarbeitbare Zinkerze zu gute zu machen, wird aus denselben auf hüttenmännischem Wege Zink und durch Verbrennung desselben Zinkoxyd abgeschieden, welches letztere zur Neutralhaltung einer zu elektrolysirenden Zinklösung, also zum Ersatz des daraus sich abscheidenden Zinkes dienen muss!

Nahusen's D. R.-P. Nr. 77127 vom 13. Sept. 1893 ab ist schon erloschen. Interessenten finden einen Abdruck des wesentlichsten Theiles der Beschreibung in der Z. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.

Coehn (D. R.-P. Nr. 75482 vom 1. Juli 1893) will die zur Bildung schwammiger Niederschläge Veranlassung gebende Wasserstoffentwickelung an den Kathoden dadurch vermeiden, dass er den Strom von Zeit zu Zeit unterbricht. Bei der Elektrolyse von Zinksulfat z. B. soll ein kompakter Niederschlag bei einer Stromdichte von 50 Amp./qm mit etwa 50 Unterbrechungen erzielt worden sein. — Um nun aber die Arbeitszeit der Stromquelle auch während der Stromunterbrechungen möglichst gut auszunutzen, soll man eine beständige Umschaltung zwischen zwei Bädergruppen stattfinden lassen. Man bedient sich zu diesem Zwecke mechanisch betriebener Umschalter.

Blei.

Bei der Ausarbeitung eines gewiss vorzüglich durchdachten Soda-Gewinnungsverfahrens, dessen einer Hauptpunkt in der Verlegung der elektrolytischen Scheidungsarbeit von dem Kochsalze auf das viel besser leitende Bleichlorid bestand, hatte Lyte einen Apparat konstruirt, welcher speciell für die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid bestimmt war. — Der Apparat besitzt aber eine sehr grosse Schwäche — und diese ist der Bleichloridbehälter. Nach den Patentschriften (Engl. Pat. Nr. 7594 von 1893, D. R.-P. Nr. 74530

vom 27. Juni 1893 und U. S. A. P. Nr. 510276 vom 5. Dec. 1893) taucht in das Schmelzgefäss *A* eine Glocke *B* ein, innerhalb welcher die Elektrolyse stattfindet. Letztere taucht in das geschmolzene Metall *L*, und enthält das auf dem Metalle schwimmende Chlorid *C*. Infolge des Dichtigkeitsunterschiedes zwischen Blei und dem Chlorid wird man dafür sorgen können, dass ersteres an einem verhältnissmässig niedrig liegenden Punkte aus dem Gefäss *A* abfliesst in dem Maasse, wie es aus dem Elektrolyten zur Abscheidung gelangt. Diesem Zwecke dient das Rohr *D*. Das Blei selbst bildet die Kathode. Zur Verbindung mit der Stromleitung können entweder die eisernen Wandungen des Gefässes *A* oder ein verzinnter (?) Eisenstab *H* dienen. *EEE* sind mit geschmolzenem Blei gefüllte hohle Kohleanoden. Durch ein Trichterrohr *F* geschieht die Beschickung des Apparates. Ein Rohr *G* soll das Chlor ableiten. Die Glocke wird durch den mit dem Kessel *A* verschrobenen Deckel A^1 in Stellung gehalten. Durch Oeffnungen *S* in diesem Deckel soll der Raum zwischen *A* und *B* oberhalb des geschmolzenen Bleies zur Verhütung von Wärmeverlusten und zur Verhinderung der Oxydation des Bleies mit Holzkohlepulver gefüllt werden. Der ganze Apparat wird in eine Feuerung eingesetzt.

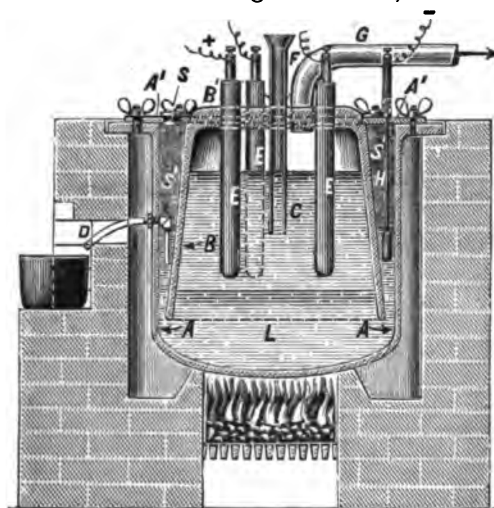


Fig. 85.

Ueber das Material der Glocke setzt sich der Erfinder sehr leicht hinweg, indem er dafür „irgend eine der Einwirkung von Chlor widerstehende Substanz, vorzugsweise Steinzeug oder Graphit (!)“ in Vorschlag bringt. Es scheint ihm also einmal die Wirkung geschmolzenen Bleichlorides auf Steinzeug und andere Thonwaaren, ferner die Leitungsfähigkeit von Graphit für Elektrizität zur Zeit der Abfassung seiner Patentschrift unbekannt gewesen zu sein. Von dieser Glocke aber hängt ganz allein die Brauchbarkeit des Apparates ab.

In Zusatzpatenten nun (Engl. Pat. Nr. 7264 von 1893 und D. R.-P. Nr. 77907 u. 78896) wird dieses Verfahren auf die Bleiraffination und

Chlorgewinnung ausgedehnt. Geschmolzenes Rohblei soll in einem Converter durch Einblasen von Luft in Bleioxyd übergeführt werden. Letzteres wird mit Salzsäure gemischt, um mit dieser in einer Steinzeug-Nassmühle bis zur vollendeten Ueberführung des Oxydes in Chlorid verrieben zu werden. Gleichzeitig sich bildende Chloride anderer Metalle (z. B. Silberchlorid) werden mit starker Salzsäure oder mit konzentrirten Salzlaugen aus der Bleichloridmasse ausgezogen. Das gewaschene und getrocknete Bleichlorid wird in einem dem eben beschriebenen fast gleichen Apparate zerlegt, welcher nur insofern eine Veränderung erfahren hat, als er neben dem Chlorabführungsrohre noch ein in den Anodenraum mündendes Gaszuleitungsrohr enthält. Durch dieses soll, um während des Einschmelzens eine Oxydation von Bleichlorid durch den Luftsauerstoff zu verhüten, Stickstoff oder Chlor eingeleitet werden.

In Hüttenwerken, welche wismuthhaltige Bleierze und Hüttenprodukte verarbeiten, oder wismuthhaltige Gold- und Silbererze durch Verbleiung zu gute machen, wird bekanntlich gegen Ende der Treibarbeit eine mehr oder weniger wismuthhaltige Glätte erhalten. Hat sich eine hinreichende Menge davon angesammelt, so pflegte man dieselbe für sich zu verfrischen, um dann in einem darauf folgenden Treiben wieder wismuthhaltige Glätten verschiedener Anreicherungsgrade (2—30 % Bi_2O_3) zu erhalten. Glätten mit weniger Wismuth gingen als Vorschläge in den Betrieb zurück. Dabei ist zu beachten, dass nur ein verhältnissmässig geringer Theil des Ganzen auf einen Wismuthgehalt von 20—30 % gebracht werden konnte. Das minderwerthige Material hatte dann dieselbe Behandlung, Verfrischen und Abtreiben, bei passender Gelegenheit noch einmal durchzumachen, um dann schliesslich ein Produkt zu liefern, welches immer noch keine gerade gängige Verkaufswaare bildet. Die weitere Verarbeitung überlässt man dann meist chemischen Fabriken, welche für die Darstellung reiner Wismuthsalze oder reinen Metalles Einrichtungen und Erfahrungen besitzen.

Es bedarf jedenfalls keiner besonderen Belege, um auf den ersten Blick zu erkennen, dass bei obiger Arbeitsweise für ein ziemlich unbedeutendes Resultat ein ganz unverhältnissmässiger Arbeits- und Brennstoffaufwand gemacht werden muss.

Unter Berücksichtigung der Wärmetönungen der Blei- und Wismuthverbindungen war es ja von vornherein wahrscheinlich, dass mit einem geeigneten Apparate und einem nicht zu schwer schmelzbaren Elektrolyten die elektrolytische Verarbeitung nicht nur möglich sein würde, sondern auch insofern noch Vortheile bieten würde,

als die Erzielung direkt verkäuflicher hochwerthiger Produkte, Wismuth und Weichblei, nicht ausgeschlossen war. — Mit Rücksicht auf den Elektrolyten waren ja alle Anforderungen an einen solchen leicht zu erfüllen. Die Schwierigkeiten lagen in der Beschaffung eines geeigneten Apparates.

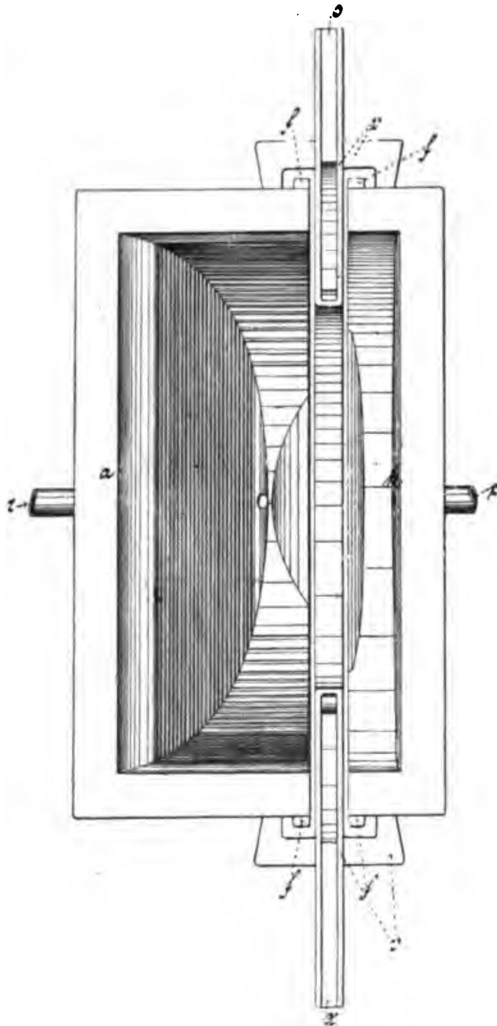


Fig. 86.

Nachstehend beschriebene und skizzirte, von Borchers konstruirte Vorrichtung (Z. für Elektrot. u. Elektrochemie 1894, Heft 1) soll diese Schwierigkeiten beseitigen. Fig. 86 ist eine von oben gesehene Ansicht des leeren, unbedeckten Apparates; Fig. 87 zeigt einen Vertikalquerschnitt, Fig. 88 einen halben Vertikallängsschnitt und eine Ansicht der rechten Apparathälfte von aussen. — Das Schmelzgefäss besteht aus drei Gusseisentheilen: *a* und *k* sind horizontal liegende Halbcylinder; *a* ist links, *k* rechts durch je eine geneigte Stirnwand geschlossen. Der dritte Theil, ein halber hohler Eisenring *v* ist an seiner äusseren Peripherie mit Ansätzen versehen, welche dem Querschnitte des Ringes die Gestalt eines umgekehrten T geben. Es werden dadurch zwei halbkreisförmige Nuten gebildet, in welche zunächst Isolirmaterial eingefüllt wird. Dann dienen sie auch zur Aufnahme der Flansche *ff* beider Halbcylinder und damit zum Zusammenfügen des Ganzen. *a*, *v* und *k* bilden

dann ein Schmelzgefäss, in welchem die drei Apparattheile gegen Elektrizitätsleitung von einander isolirt sind. Dem Hohlringe *v* wird durch das Rohr *e* Wasser zugeführt. Letzteres kann bei *x* wieder abfliessen oder, wenn der Durchfluss unbemerkt verhindert sein

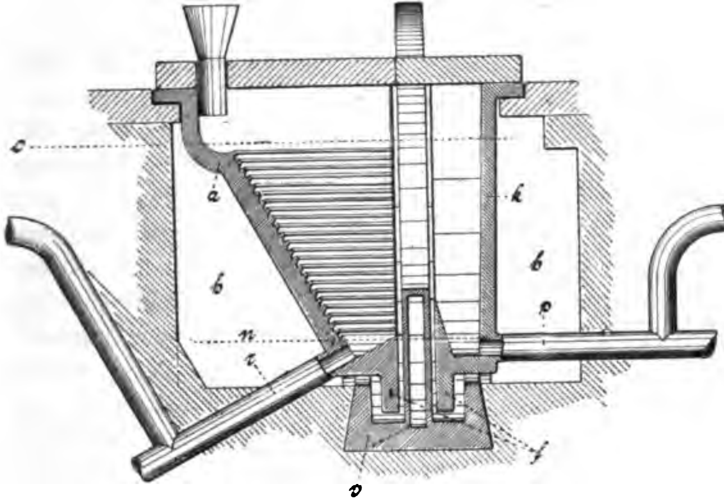


Fig. 87.

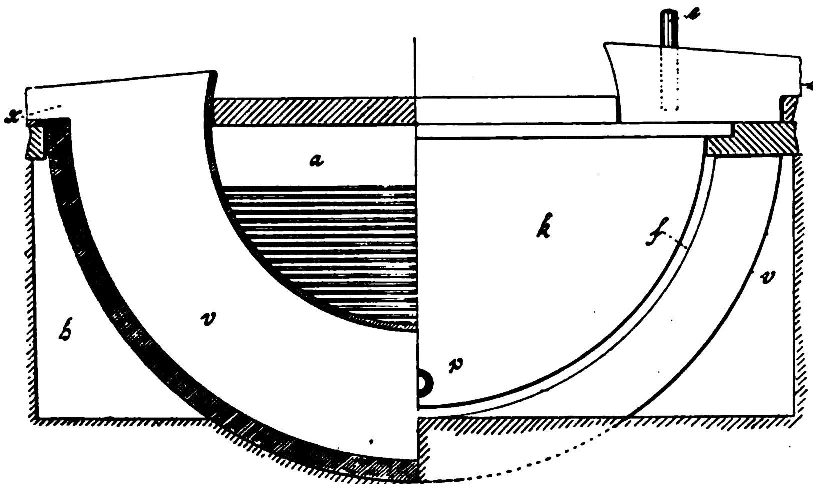


Fig. 88.

sollte, bei *s* überlaufen. Die Rohre *r* und *p* sollen den Stand der geschmolzenen Massen im Zersetzungsgefässe regeln, dienen aber auch als Abflussrohre für die Metalle. Ein Heizkanal *h*, welchen russfreie Verbrennungsgase durchziehen, umgiebt das Schmelzgefäss.

Arbeitsweise: Vor dem Anheizen lasse man durch den Kühlring *v* Wasser hindurchfliessen und sorge dafür, dass die Wasserkühlung während des ganzen Betriebes nicht unterbrochen wird. Nach dem Anheizen giesse man in die Rohre *r* und *p* zunächst so viel Blei ein, dass dasselbe bis in die beiden Kesselabtheilungen tritt. Nun schmilzt man in dem Kessel ein Gemisch von Alkalichloriden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte (KCl + NaCl) ein, kann auch, um noch leichter flüssige Schmelzen zu erhalten, Erdalkalichloride beimischen. Führt man das Einschmelzen in dem Zersetzungsgefässe selbst aus, so muss das Salzgemisch sozusagen löffelweise in dem Maasse nachgefüllt werden, wie es schmilzt. Grosse Salzmassen, auf einmal in den Apparat gebracht, sind oft sehr hartnäckig beim Einschmelzen. Am rathsamsten ist es, das Salzgemisch in einem besonderen Kessel zu schmelzen und in das genügend vorgewärmte Zersetzungsgefäss einlaufen zu lassen. Während des Einschmelzens achte man darauf, dass keine Schmelze in die Rohre eintritt, fülle also von Zeit zu Zeit ein wenig Blei nach, aber nur so viel, dass das Metall eben am Boden sichtbar bleibt. Gegen Ende des Einschmelzens versäume man nicht, die Schmelze basisch zu machen. Ist der Elektrolyt nicht stark basisch, so wird das Eisen, besonders im Anodenraume, stark angegriffen; der Apparat wird also bald durchfressen sein. Als basischen Zuschlag benutzt man Glätte, welche sich übrigens besser in der Schmelze löst, wenn sie innig mit Bleichlorid gemischt oder durch Behandlung mit Salzsäure in Bleioxychlorid übergeführt worden ist. Diese Bleiverbindungen dürfen aber erst zugesetzt werden, wenn der Schmelztopf annähernd voll ist, denn auf blanken Eisentheilen scheidet sich daraus leicht Blei ab, das, wenn es vorzeitig in das Isolirmaterial eindringt, Kurzschlüsse veranlassen kann. So nachtheilig nun anfangs ein zu zeitiger Zusatz von Bleiverbindungen werden kann, so nützlich ist derselbe für den ganzen Gang der Elektrolyse, nachdem sich die Eisentheile in der Nähe des Kühlringes mit nichtreduzirbaren und nichtleitenden Salzkrusten überzogen haben. Das verdampfende Chlorkalium ersetzt man daher am besten durch Bleioxychlorid. Ein Undichtwerden des Apparates infolge Herausdrückens von Isolirmasse (kohlefreier Thon, Sand, Mergel etc.) ist nicht zu fürchten, da Schmelze, welche wirklich in die Isolirmasse eindringen sollte, hier erstarrt und dann selbst die Fugen vollkommen dicht verkittet. Dasselbe Prinzip des Zusammenfügens von Apparattheilen wurde auch schon in anderen Fällen angewandt (s. Borchers, Alkalimetalle in Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 486).

An den Zuschlag der Bleiverbindungen schliesst man sofort die Beschickung des Apparates mit Rohblei durch den Trichter und beginnt mit der Stromzuleitung. Das Blei, welches über die in den Wandungen des Anodenraumes *a* ausgesparten Terrassen hinabrieselt, wird auf diesem Wege zum grössten Theil gelöst. In dem Kathodenraume *k* wird durch den Strom eine entsprechende Menge Blei niedergeschlagen. Bei Stromdichten nicht über 1000 Ampère per Quadratmeter wird kaum eine Spur Wismuth oder Silber gelöst werden. Es ist rathsam, das zu raffinirende Metall nicht zu langsam den Apparat passiren zu lassen, damit die Oberfläche häufig wechsle. Es sollte also entweder den Apparat bis zur vollständigen Anreicherung mehrere Male passiren oder durch mehrere hintereinander geschaltete Apparate hindurch geschickt werden. Bei Innehaltung der genannten Stromdichte gelingt es, ohne jedwede Metallverluste neben einem sehr reinen Blei ein Rohwismuth mit 90 bis 95 Proz. Bi zu erhalten. Dieses lässt sich bekanntlich leicht durch einfache Schmelzprozesse von den letzten Mengen Blei befreien. Das während der Elektrolyse sich abscheidende reine Blei fliesst aus dem Rohre *p* ab. Die oberen Ausflussöffnungen der Rohre *r* und *p* müssen so gestellt sein, dass die Höhe der Salzschmelze etwa in der Linie *o*, die Höhe des geschmolzenen Bleies etwa in der Linie *n* liegt.

Bei genannter Stromdichte beträgt die erforderliche Spannung etwa 0,5 Volt, so dass pro Pferdekraft und Stunde annähernd 4,5 kg Blei abgeschieden werden können.

Es bedarf wohl kaum einer Erwähnung, dass sich dieser Apparat auch zur Scheidung anderer leicht schmelzbarer Legirungen eignet.

Zinn.

Zur Gewinnung von Zinn aus Abfällen und Erzen schlagen Vortmann und Spitzer (D. R.-Pat. Nr. 73826 vom 14. Sept. 1893) folgendes Verfahren vor: Das Zinn in schwefelfreien Abfällen (Weissblech) und Erzen wird durch Erhitzen mit Schwefel und Soda (1 : 2) in Natriumsulfostannat übergeführt. Weissblech braucht etwa die Hälfte seines Gewichtes, Erze bis zur dreifachen Gewichtsmenge des Schwefel-Sodagemisches. Schwefelzinn, wie es in der organischen Farbenindustrie (aromatische Amidokörper) als Nebenprodukt erhalten wird, soll durch Kochen mit wässrigen Lösungen von Natriumpolysulfiden in Sulfostannat übergeführt werden.

Die Lösungen der so erhaltenen Sulfostannate sollen nach Zusatz von Ammoniumverbindungen unter Benutzung von Bleianoden

und verzinnten Kupferblech-Kathoden elektrolysirt werden. — Die Herstellung von Sulfostannaten aus Zinn und Zinnverbindungen ist in jedem ausführlichen Lehrbuche der anorganischen Chemie beschrieben. Die elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Lösungen der Sulfostannate unter Zusatz von Ammoniumverbindungen ist längst durch Classen (s. dessen Quantitative Analyse durch Elektrolyse III. Aufl., S. 103 und 104) bekannt geworden.

Nickel und Kobalt.

Von wirklichen Erfolgen der elektrolytischen Gewinnung von Nickel und Kobalt ist noch nicht zu berichten. Die nachstehend kurz skizzirten patentirten Verfahren müssen ihre Brauchbarkeit in der Technik erst erweisen.

Hoepfner (Engl. P. Nr. 13336 von 1893) verarbeitet nickelhaltiges Material zunächst nach den bekannten Methoden bis zur Herstellung einer gereinigten neutralen Lösung. Diese wird eventuell nach dem Ansäuren mit einer schwachen, schlecht leitenden Sauerstoffsäure (Citronen-, Phosphorsäure u. a.) mit unlöslichen Anoden elektrolysirt. Letztere tauchen in mit Chloridlösungen elektropositiver Metalle gefüllte Zellen ein. Als Kathoden dienen rotirende oder oscillirende, vertikal angeordnete Metallscheiben. Das Ansetzen schwammiger Massen wird durch bewegliche Bürsten oder Reibekissen verhindert. Der Elektrolyt wird durch Pumpen in lebhafter Bewegung erhalten.

An Stelle unlöslicher Anoden können auch solche aus ganz oder theilweise löslichem Materiale Verwendung finden. Als lösliche Stoffe kommen aber nur elektropositivere Metalle (Zink) in Betracht, welche nicht mit Nickel niedergeschlagen werden.

Dieselbe Arbeitsweise wird zur Gewinnung von Kobalt, Zink, Blei, Zinn und Kupfer vorgeschlagen.

Vortmann's Verfahren (D. R.-P. Nr. 78236 vom 10. Mai 1894) hat nicht die Abscheidung der Metalle als solche zum Gegenstande, sondern beabsichtigt nur die elektrolytische Fällung des Kobaltes aus einer nickelhaltigen Lösung in Form von Oxyd, bezw. Oxydhydrat.

Sowohl Kobalt- wie Nickelsalze werden in wässriger Lösung bei Abwesenheit von Alkalisulfaten (oder auch anderer neutraler Salze der Alkalien) durch den elektrischen Strom in der Weise zersetzt, dass sich an der Kathode Kobalthydroxydul bezw. Nickelhydroxydul oder basische Salze derselben abscheiden. Wird nach

einiger Zeit die Richtung des Stromes gewechselt, so löst sich das abgeschiedene Nickeloxydulhydrat auf, während das Kobaltoxydul zu Kobaltoxydhydrat oxydirt wird. Indem von Zeit zu Zeit die Richtung des Stromes umgekehrt wird, gelingt es, alles Kobalt als braunschwarzes Hydroxyd zu fällen, während das Nickel in Lösung bleibt.

Die Oxydation des an der Kathode abgeschiedenen Kobaltoxyduls geht noch leichter vor sich, wenn die Flüssigkeit eine geringe Menge eines Chlorides (etwa 1 % Kochsalz) enthält. In diesem Falle ist ein häufiges Wechseln der Stromrichtung überflüssig; das Kobaltoxydul wird hier durch die geringe Menge des in der Flüssigkeit vertheilten freien Chlors bezw. der unterchlorigen Säure rasch in Oxyd umgewandelt.

Gelindes Erwärmen der Flüssigkeit während der Elektrolyse befördert in beiden Fällen die Abscheidung des Kobalts.

Nach beendeter Fällung des Kobalts wird der Strom unterbrochen und die Flüssigkeit kurze Zeit auf 60 bis 70° C. erhitzt, wobei Spuren von mitgefälltem Nickeloxyd wieder in Lösung gehen. Die vom Kobaltoxyd abfiltrirte Nickellösung ist entweder absolut frei von Kobalt oder enthält nur sehr geringe Spuren dieses Metalles.

Das Verfahren der elektrolytischen Trennung von Nickel und Kupfer von Ricketts (U. S. A. P. Nr. 514276 vom 6. Febr. 1894) darf von vornherein als nicht durchführbar bezeichnet werden. Es besteht darin, dass die Lösungen der Salze beider Metalle nach Zusatz von Alkalisulfaten elektrolysirt werden. Während das Kupfer sich auf der Kathode abscheidet, soll Nickel in Form von Alkali-Nickelsulfaten, welche mit zunehmendem Säuregehalt des Bades entsprechend schwerer löslich werden, zu Boden fallen.

Chrom.

Bisher war der elektrometallurgische Weg der Chromgewinnung vielleicht deshalb nicht mit dem Interesse verfolgt worden, das er heute zu bieten scheint, weil die Reduktion des Chromoxydes und des Chromeisensteines (des letzteren zur Ferro-Chrom-Erzeugung) durch Kohle in Tiegelöfen mit Regenerativ-Gasfeuerung durchaus keine Schwierigkeit verursachte. Nur ist es nicht möglich, auf diesem Wege ein kohlenstofffreies Metall zu gewinnen. Für ein solches ist aber in neuerer Zeit augenscheinlich Nachfrage vorhanden.

Von den bis jetzt bekannt gewordenen Verfahren ist am meisten über dasjenige oder diejenigen von Placet und Bonnet geschrieben

worden. Der Vollständigkeit der Berichterstattung wegen hat die Z. f. Elektrot. und Elektrochemie einen Auszug aus einem der Patente (Engl. P. Nr. 6751 von 1893 und U. S. A. P. Nr. 526114) gebracht. Es wird aber nicht nöthig sein, an dieser Stelle ein Verfahren zu beschreiben, das sich nur auf dem Papiere ausführen lässt. Es soll nicht bestritten werden, dass Placet und Bonnet Chrom fabrizirt und ausgestellt haben; nach den erwähnten Patent-Vorschriften ist aber eine Fabrikation nie möglich!

Sehr brauchbar dagegen scheint die Vorschrift von Moissan (Comptes rendus, Bd. 119, Heft 3, S. 185) zu sein. In einem elektrischen Schmelzofen (Lichtbogen), welcher ganz aus gebranntem Kalk hergestellt ist, wird die Herdsohle mit einem Gestübbe von Kalk-Chromoxyd ausgestampft. Wird auf dieser Herdsohle das ebenfalls im elektrischen Ofen aus Chromoxyd reduzirte kohlenstoffhaltige Chrom nochmals eingeschmolzen, so erhält man ein Metall, in welchem bei der Untersuchung keine Spur Kohlenstoff mehr nachweisbar ist.

Mangan.

Voltmer (D. R.-Pat. Nr. 74959 vom 12. Juli 1892 ab) giebt folgendes Verfahren nebst Apparat zur elektrolytischen Mangangewinnung an:

In einem metallenen Schmelzkessel *a* von zweckmässig cylindrischer Gestalt mit schalenförmigem unteren Theil befindet sich geschmolzenes entwässertes Halogenmangan (Chlor- bezw. Fluormangan sollen in Nachfolgendem als vorzugsweise zu benutzende Halogenmangane angeführt werden), wobei die unter Rothglut liegende Schmelztemperatur entweder durch eine geeignete Heizung oder aber durch die Wirkung des elektrischen Stromes selbst erhalten wird. Der Schmelzkessel selbst ist in seinem oberen cylindrischen Theile mit einer schützenden Auskleidung *b* aus Chamotte, Porzellan oder einem anderen isolirenden Material ausgestattet, während in dem unteren schalenförmigen Theil ein passender metallener Einsatz *c* eingeordnet ist, der sich mit zweckmässig von isolirenden Hüllen umgebenen Stangen *dd* bequem aus dem Apparat herausheben lässt und unter dem sich zur besseren elektrischen Verbindung ein Leitungsmaterial, etwa geschmolzenes Zinn, Blei u. s. w., befinden kann. Das eiserne Schmelzgefäss *a* und

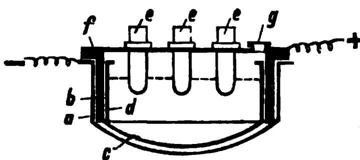


Fig. 89.

damit auch Einsatz *c* stehen mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle in Verbindung, während die in die Schmelze eintauchende Elektrode *e* mit dem positiven Pol verbunden ist. Man kann auch mehrere positive Elektroden anwenden, welche durch einen das Schmelzgefäss bedeckenden Deckel *f* in leitender Verbindung mit letzterem hindurchgeführt sein können. Bei Anwendung nur einer Elektrode *e* kann selbstverständlich auch eine analoge Anordnungsweise stattfinden. Der Deckel *f* besitzt zweckmässig eine verschliessbare Beschickungsöffnung *g*.

In diesem Apparate lässt man unter vortheilhaft regelmässigem, der Abscheidung von Mangan entsprechenden Zusatz von Manganoxyden den elektrischen Strom auf die Schmelze wirken. Anstatt die Manganoxyde der Schmelze unter guter Durchmischung einfach zuzusetzen und positive Kohlenelektroden anzuwenden, kann man für die Ausführung der vorliegenden Erfindung auch die positiven Elektroden aus einem Manganoxyd, gemengt mit Kohle, formen, deren Menge mindestens zur Bindung des Manganoxydsauerstoffes genügend ist. Das Mangan sammelt sich als krystallinisches Pulver in dem Einsatz *c* an und kann durch Herausheben des letzteren von Zeit zu Zeit aus dem Apparate entfernt werden, worauf es durch Auspressen in heissem Zustande oder durch Auswaschen von der beigemengten Schmelze befreit wird. Will man das Mangan direkt in Form einer Legirung gewinnen, so wird der Einsatz *c* zweckmässig das betreffende Metall in geschmolzenem Zustande erhalten; unter Umständen würde man statt der metallenen auch Schmelzgefässe aus feuerfestem Material zu verwenden haben.

Will man ohne Zusatz von Manganoxyden arbeiten, so kann man auch die Chlor- bezw. Fluormanganschmelze direkt elektrolysiren. Allerdings wird sich wegen der Eigenschaften des Fluors hierfür die Anwendung von Fluormangan weniger empfehlen und wird man in diesem Falle sich mehr des Chlormangans bedienen.

Soweit die Patentschrift. Die Durchführbarkeit dieses Verfahrens nach dem Wortlaute der Beschreibung wird einige Schwierigkeiten haben. Ein schwacher Punkt des Apparates ist die Auskleidung *b*, ein zweiter die Oxyd-Kohle-Anoden. Diese haben sich bei ähnlichen Arbeiten, seit sie von Deville vorgeschlagen wurden, nie bewährt; das Oxyd wird von der Schmelze meist vorzeitig ausgelaugt, die Stäbe zerfallen in Folge dessen und die Trümmer verunreinigen das Bad. Ein schwacher Punkt des Verfahrens ist die Abscheidung des Metalles in Pulverform. Die Verhütung der Oxydation dieses Metallpulvers während und nach der Auslaugung

der Schmelze ist keine leichte Aufgabe. Bekanntlich oxydirt sich reines Mangan, selbst wenn man es in gröberen Brocken oder Barren vor sich hat, so leicht, dass man es gleich den Alkalimetallen unter Petroleum aufbewahren muss, um es vor dem Sauerstoffe der Luft zu schützen.

Molybdän, Wolfram, Vanadium.

Moissan theilt mit, auch diese Metalle durch Reduktion ihrer Oxyde mit Holzkohle in seinem elektrischen Flammofen dargestellt zu haben (Bull. de la société chimique, t. 11, p. 857). Die Reducirbarkeit der Wolframoxyde, besonders des WO_3 durch Holzkohle ist ja genügend bekannt, wird auch in der Praxis ausgeführt. Molybdän- und Vanadiumoxyde wurden in den 80er Jahren schon von Borchers (s. dessen Elektrometallurgie, Braunschweig 1891) durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reduzirt und in geschmolzenem Zustande, allerdings nicht kohlenstofffrei, erhalten.

Eisen.

In einer Anzahl von Veröffentlichungen, besonders in Patentschriften taucht wieder und wieder der Gedanke der elektrolytischen Eisengewinnung auf. Einige dieser Patente wurden schon unter den elektrothermischen Apparaten kurz gekennzeichnet (z. B. Taussig, Urbanitzky und Fellner u. a.). Bei anderen wieder liegt eine Verwechslung zwischen Elektrolyse und elektromagnetischer Aufbereitung vor, so dass schliesslich kaum ein einziges Verfahren mehr übrig ist, bei dem man von einem wirklich elektrochemischen Vorgange sprechen könnte.

Nur bei den Vorgängen zum Cementiren von Eisenstäben nach Hillairet und Garnier (Eng. and Mining Journ. 1894, LVII, S. 57) liegt wenigstens eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen der Elektrolyse vor.

In ein Rohr aus feuerbeständigem Materiale wurde ein Kohlestift und ein Eisenstab (mit 0,1 % C.) so eingebettet, dass sich die in der Mitte des Rohres liegenden Enden beider Stäbe berührten. Mit dieser Hülle wurden die Stäbe in einem kleinen Windofen erhitzt. Während des Erhitzens leitete man durch den Kohlestab einen elektrischen Strom von 7 Volt 55 Ampère ein, welcher durch den Eisenstab wieder abgeleitet wurde. Nach drei Stunden wurde letzterer schnell aus dem Apparate herausgezogen und durch Eintauchen in Wasser abgekühlt. Das mit dem Kohlestifte in Berührung ge-

wesene Ende des Eisenstabes war bis zu einer Tiefe von 10 mm von der Oberfläche aus derartig gehärtet, dass es Glas ritzte. Der Kohlestift war an der Berührungsstelle oberflächlich gerauht. — Um nun wirklich die Ueberführung von Kohlenstoff in das Eisen durch Elektrolyse zu beweisen, wurden zwei durch eine 10 mm dicke Holzkohleschicht zwischen ihren Enden getrennte Eisenstäbe in demselben Apparate unter Zuführung eines Stromes von 2,5 Volt und 50 Ampère auf die gleiche Temperatur (900 bis 1000° C.) erhitzt. Nach gleich langer Einwirkung von Wärme und Elektrizität stellte sich heraus, dass der als Anode benutzte Eisenstab fast unverändert geblieben war und sich bei der Abkühlung kaum merklich gehärtet hatte, wohingegen die Kohlung des Kathoden-Stabes bis zu einer beträchtlichen Tiefe vorgeschritten war. Es zeigten sich an dem unteren Ende dieses Stabes sogar Spuren beginnender Schmelzung. — Garnier behauptet dann am Schlusse, dass durch einen schwachen Strom (2,5 Volts und 50 Ampère) die Umwandlung von Eisen in Stahl mit grosser Schnelligkeit ausgeführt werden könne. Diese Angabe, besonders die Stromverhältnisse betreffend, wird aber doch nur für die Dimensionen seiner Versuchsobjekte Gültigkeit haben. Ueber diesen Punkt, also über die höchst wichtige Stromdichte, fehlen die nöthigen Angaben.

Für die Gewinnung der verschiedenen Eisensorten können bei dem heutigen Stande der Technik direkt nur die Vorschläge in Betracht kommen, bei denen es sich darum handelt, grössere oder geringere Eisenmassen einigermaassen gleichmässigen Querschnittes schnell und hoch zu erhitzen. Der Schweissofen und andere Erhitzungsvorrichtungen für Walzwerks- und Schmiedearbeiten haben Aussicht auf Einführung elektrischer Erhitzung. Es ist also die elektrische Erhitzungstechnik, nicht die Elektrolyse, welche der Eisenindustrie direkt und zwar zunächst dem der mechanischen Bearbeitung obliegenden Zweige, Nutzen schaffen kann. Vorrichtungen dieser Art sind, wie aus einem früheren Abschnitte dieses Buches hervorgeht, in grosser Anzahl und Mannigfaltigkeit im Entstehen begriffen, so dass die nächsten Jahre die nöthigen Erfahrungen für den Vergleich dieser Erhitzungsmethode gegenüber der alten sicher bringen werden. Bei derartigen Vergleichsrechnungen ist aber im eigensten Interesse der Erhitzungs-Elektrotechniker nur zu rathen, beide Methoden mit gleichem Maasse zu messen und nicht, wie dies in einem Artikel über „Elektrische Hitzung" in Nr. 1 der Z. f. Elektrot. und Elektrochemie geschehen, für die alte Erhitzungsmethode Grundlagen zu benutzen, welche vor 20 Jahren gültig waren. Ein Hochofenwerk,

das heute zur Erzeugung von 100 kg Roheisen noch 165 kg Koks gebraucht, würde seinen Besitzern wenig Freude machen.

Ganz leer soll aber die Eisenindustrie nicht ausgehen. Wenn die Elektrochemie bei der Eisenerzeugung nicht mitwirken kann, so ist sie doch auf bestem Wege, jener grossen Industrie Mittel zu verschaffen, welche die Eisenraffination ganz wesentlich zu erleichtern im Stande sind. Es sei nur eins derselben als Beispiel hier angeführt: das Calciumcarbid, von welchem in neuerer Zeit so viel geschrieben wird. Nach dem Verblassen des Roheisens im Bessemer- oder Thomas-Converter dürfte es kaum ein kräftigeres Reductions- und gleichzeitig Rückkohlungsmittel geben, als dieses oder die übrigen im elektrischen Schmelzofen leicht zu erhaltenden Carbide. Was die Gewinnung derselben betrifft, sei auf den Abschnitt „Anorganische Verbindungen" verwiesen.

Allgemeines über Metallfällung.

Zum Schlusse seien noch einige Untersuchungen erwähnt, welche sich weniger mit der Darstellung eines bestimmten Metalles, als mit den Ursachen von Erscheinungen beschäftigen, die auch in der elektrometallurgischen Praxis hin und wieder auffallen. So haben F. Mylius und O. Fromm (Wiedemann's Ann. 1894, LI, S. 593) die Bedingungen dieser bereits von Fechner (Pogg. Ann. XLVII, S. 2) im Jahre 1839 und von F. Kohlrausch (Bericht der Würzburger phys.-med. Ges. 1886) im Jahre 1886 beobachteten Bildung schwimmender Metallblätter untersucht und folgende Resultate ermittelt:

1. Oxydirbare Metalle, wie Zink, Eisen, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Silber, Antimon haben die Fähigkeit, bei der elektrolytischen Abscheidung sich an der Oberfläche ihrer Salzlösung in schwimmenden zusammenhängenden Blättern auszubreiten.

2. Die Ausbreitung wird durch zwei Faktoren bedingt, nämlich erstens durch das Vorhandensein einer mit Wasser nicht mischbaren Verunreinigung, und zweitens durch die chemische Wirkung anwesenden Sauerstoffes. Für den letzteren können auch Schwefel und Halogene eintreten.

3. Für die Ausbreitung der Metalle an der Grenzfläche beider Medien ist die Dicke der öligen Schicht ohne wesentliche Bedeutung.

4. Die Richtung der Grenzfläche übt auf die Erscheinung keinen merklichen Einfluss aus; die Ausbreitung erfolgt daher auch, wenn das eine Medium in der Form von Tropfen vorliegt.

5. Stromleitende Oxyde und Sulfide besitzen die Fähigkeit, sich an der Grenzfläche auszubreiten, so z. B. die niedrigen Oxydationsstufen des Silbers und des Cadmiums, das Bleisuperoyyd, das Kupfersulfür.

6. Das Wachsthum der schwimmenden Blätter wird durch die kapillaren Anziehungen beeinflusst, welche die Theile der Flüssigkeit erfahren, aus der sich der Niederschlag absetzt.

7. An schwimmenden Blättern beobachtet man während des Stromdurchganges häufig eine Spannung, welche bei der Stromunterbrechung aufhört und anscheinend von der Potentialdifferenz abhängig ist, wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei seiner Polarisation.

Die streifenförmige Anordnung galvanischer Niederschläge hat nach den Untersuchungen von U. Behn (Wiedemann's Ann. d. Phys. u. Chemie, 1894, Heft 1, S. 105) ihren Grund in den durch die Konzentrationsveränderungen während der Elektrolyse entstehenden Flüssigkeitsströmungen. Bei der Elektrolyse von Silbernitrat entwickeln sich die Streifen am besten bei starker Konzentration der Lösung und geringer Stromdichte. Erhöhung der Temperatur scheint ebenfalls einen günstigen Einfluss auf ihre Bildung zu haben. Die Grösse der angewandten elektromotorischen Kraft ist von gar keinem Einfluss (steht doch aber mit Stromdichte und Konzentration der Elektrolyten in sehr engem Zusammenhange! — Ref.). — Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat zeigt sich dieselbe Erscheinung. Die Hauptbedingung für dieselbe ist auch hier geringe Stromdichte. Die Konzentration der Lösung zeigt denselben, jedoch weniger starken Einfluss, wie bei Silbernitrat. — Weniger deutlich wurde eine Streifung des Niederschlages bei Bleiacetat und Zinksulfat erhalten.

Der Abhandlung sind zahlreiche Abbildungen der erhaltenen Niederschläge beigegeben.

Cassel's Untersuchungen über elektrolytische Metallfüllung bestätigen eigentlich nur Erfahrungen, welche schon längst in der Praxis gemacht sind, soweit praktisch füllbare Metalle überhaupt in Betracht kommen. Er unterscheidet Metalle, welche elektropositiver und solche, welche elektronegativer als Wasserstoff sind. Zur Ab-

scheidung der ersteren in dichter Form ist eine hohe Stromdichte, zur Abscheidung der letzteren eine geringere Stromdichte erforderlich. (Beibl. v. Wiedem. Ann. d. Phys. und Chem., 1894, Nr. 7).

Metallbearbeitung.

Galvanoplastik.

Das alte Verfahren der Nachbildung von Gegenständen, nach welchem man auf leitend gemachten Flächen von Formen, Abdrücken und dergl. ein Metall elektrolytisch niederschlägt, hat man in den letzten Jahren insofern zu erweitern versucht, als man mit der elektrolytischen Raffination von Metallen, besonders von Rohkupfer, die Herstellung von Rohren, Säulen, Draht und anderen geformten Metallwaaren vereinigte.

Um aber die Elektrolyse mit Erfolg in diesem Zweige der metallurgischen Technik verwenden zu können, musste einmal auf das Gefüge des sich ablagernden Metalles eingewirkt werden. Besonders für Kupferrohre waren die krystallinische Beschaffenheit, die Sprödigkeit und die geringe Festigkeit des elektrolytisch geformten Materiales der Verwendung desselben hinderlich. Andererseits musste das Niederschlagen des Metalles mit grösserer Schnelligkeit erfolgen, als dies nach den bisher bekannten Vorschriften für die Galvanoplastik möglich war. Man musste also mit grösseren Stromdichten arbeiten als bisher. — Beide Forderungen: Verdichtung des Gefüges, also Erhöhung der Festigkeit des Metalles, dann die Verwendung hoher Stromdichten, werden heute durch ununterbrochene mechanische Bearbeitung des im elektrolytischen Bade entstehenden Gegenstandes erreicht. Wie dieser Gedanke jetzt zur Ausführung gebracht wird, mögen die nachstehenden Mittheilungen von Atmer über das Elmore-Verfahren (Z. d. Ingenieure 1894, S. 79), und von Langbein über das Klein'sche Verfahren (Z. f. Elektrotechn. und Elektrochemie 1894, S. 161) zeigen.

Nach dem Elmore-Verfahren gelangt das Rohkupfer in Form von Blöcken (Chile Bars), die einen Feingehalt von 94—96% besitzen, in die Fabrik. In einem Flammofen von 4 bis 5 Tonnen Fassung eingeschmolzen, wird das Kupfer zunächst granulirt, und zu diesem Zwecke in ein unmittelbar vor dem Stichloche angebrachtes grosses, bis zum Rande mit Wasser gefülltes Gefäss abgelassen. Hier-

bei sind besondere Vorsichtsmassregeln zur Abschwächung der äusserst heftigen Dampfentwicklung getroffen.

Das Kupfer wird durch diese Behandlung in die Form von kleinen Körnern gebracht, die bei dem später einzuleitenden elektrolytischen Vorgang den Wirkungen der Säure und des Stromes eine möglichst grosse Oberfläche darzubieten im Stande sind.

Das gekörnte Kupfer wird nun zunächst in ausgepichte, mit einer später zu besprechenden Lösung gefüllte Holzbottiche von 4 bis 7 m Länge und 1 bis 2 m Breite in solcher Menge gebracht, dass es am Boden eines jeden Bottichs eine Schicht von 20 cm Stärke bildet. Ein über dieser Schicht im Abstand von 3 cm in Glaslagern ruhender eiserner oder besser kupferner Cylinder (Dorn) wird in ständige Umdrehung versetzt. Die Kupferschicht am Boden des Bottichs wird mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine verbunden und bildet die Anode, während der umlaufende Cylinder, mit dem negativen Pole durch Schleifbürsten, welche auf den Dornkopf gesetzt sind, verbunden als Kathode dient.

Die Bottiche sind in langen Doppelreihen aufgestellt und elektrisch hintereinander geschaltet, so dass der Strom bei der Anode des ersten Bottichs eintritt, in den Dorn übergeht, von dort durch die Schleifbürsten zur Anode des zweiten Bottichs, bis er alle Bottiche durchlaufen hat und wieder zur Maschine zurückkehrt.

Zwischen je 2 Bottichreihen ist eine Welle angebracht, welche durch Riemen und Ewardsche Gelenkketten die Dorne antreibt. Zwischen den Bottichen jeder Reihe liegen gusseiserne Gleitschienen, welche genau so lang sind wie die Bottiche und je einen parallel zur Längsachse der Bottiche verschiebbaren Schlitten tragen. Die Schlitten werden durch eine von Kegelrädern angetriebene Schraubenspindel verschoben; die Umkehrung der Bewegungsrichtung wird durch einen selbstthätigen Mechanismus besorgt. Diese Umsteuerung ist nur am äussersten Schlitten jeder Reihe angebracht, die übrigen werden durch einfache Verkupplung mit dem ersten hin- und herbewegt.

Lange gusseiserne Arme, die wagerecht über die Bottiche ragen und an den Schlitten festgeschraubt sind, dienen zur Befestigung und Führung eines Glättwerkzeuges. Dieses besteht aus einem prismatischen Achatstücke, welches durch elastischen Druck auf das im Entstehen begriffene rotirende Rohr gepresst wird und in Folge der hin- und hergehenden Längsverschiebung der Schlitten, ähnlich wie das Werkzeug einer Drehbank, eine Schraubenlinie auf dem Rohre beschreibt.

Die Niederschlagschicht, die sich bildet in der Zeit, welche der Achat zu einem Hin- und Hergang benöthigt, besitzt nur eine Dicke von $^1/_{300}$ mm. Es werden also auf diese Weise alle Moleküle des niedergeschlagenen Kupfers glatt gestrichen und geordnet. Die Bildung eines krystallinischen Gefüges wird verhindert, und die Erhöhung des spezifischen Gewichtes zeigt, dass das Glättwerkzeug auch eine Verdichtung des Gefüges zur Folge hat.

Die damit erzielte Erhöhung der Festigkeit ist ganz bedeutend und wird später noch näher besprochen werden.

Der grösste Vortheil, den die Anwendung des Glättwerkzeuges mit sich bringt, liegt jedoch in der hohen Stromstärke, mit der gearbeitet werden kann, und der damit verbundenen grossen Niederschlaggeschwindigkeit.

Die normale Stromdichte in Kupferraffinerien beträgt 50 bis 60 Amp. für 1 qm Kathodenfläche, während das Elmore-Verfahren bis zu 600 Amp. für 1 qm zulässt.

Die Einhaltung einer überall gleichmässigen Stromdichte bei Röhren grossen und kleinen Durchmessers ist von grosser Wichtigkeit. Da, wie schon bemerkt, sämmtliche Bottiche hinter einander geschaltet sind, bedingt gleiche Stromdichte auch überall die gleiche Kathodenfläche. Dies wird dadurch erreicht, dass von kleinen Röhren mehr als 1 Stück, sogar bis zu 4 Stück in einen einzigen Bottich gelagert werden. Wo das nicht durchführbar, behilft man sich mit Nebenschlüssen und Einschaltung von Widerständen, was in Schladern a/Sieg, wo eine grosse Wasserkraft zur Verfügung steht, keinen wesentlichen kommerziellen Verlust bedeutet.

Wie bei allen elektrischen Verfahren, ist auch hier grosse Sorgfalt nöthig zur Vermeidung von Stromverlusten durch Erdschluss, durch undichte Bottiche und durch mangelhafte Leitungen und Kontakte. Um einen dichten zusammenhängenden Niederschlag zu erzeugen, ist es von Wichtigkeit, dass der elektrolytische Prozess während der Bildung eines Rohres nie unterbrochen wird. Die weitgehendsten Vorsichtsmassregeln sind daher getroffen, um die Stetigkeit des Niederschlages zu sichern.

Schwankungen der Stromstärke bis zu 30 % beeinflussen die Beschaffenheit des Kupfers nicht; bei vollständiger Stromunterbrechung jedoch genügt die Gegenwart von Oxyden an der Anode zur Erzeugung eines Gegenstromes in jedem Bottiche, welcher eine theilweise Oxydation an der Kathode, d. h. dem Rohre, zur Folge hätte. Bei Fortsetzung des Niederschlages würde diese Oxydschicht ge-

nügen, um das vor der Unterbrechung niedergeschlagene Kupfer von dem späteren zu trennen.

Sogar ohne das Vorhandensein eines Gegenstromes würde in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kupfer in Gegenwart von Sauerstoff die Kathodenoberfläche sehr bald oxydiren. Durch die Umdrehung der Kathode wird wahrscheinlich eine verhältnissmässig grosse Luftmenge in die Lösung hineingezogen und mit der Oberfläche der Rohre in Berührung gebracht. Die Verhütung von Unterbrechungen ist daher besonders bei Rohren, welche hohen Dampfdruck auszuhalten haben oder nachträglich auf der Ziehbank auf einen kleineren Durchmesser gebracht werden sollen, von grosser Wichtigkeit und auch ohne Schwierigkeit zu erreichen.

Nachdem der Kupferniederschlag die gewünschte Stärke erreicht hat, wird der betreffende Bottich aus dem Stromkreise ausgeschaltet, und die Lösung in einen tiefer liegenden Behälter abgelassen. In diesem sammeln sich alle jene Beimischungen des Rohkupfers, die den elektrolytischen Prozess nicht mitgemacht haben, als Bodensatz an, und können aus ihm, sofern es wertvolle Metalle sind, später entnommen werden. Dies gilt namentlich von Gold und Silber. Die als Rohmaterial verwendeten Chile Bars erhalten im Mittel 5 bis 6 g Gold und rund 24 g Silber in 1 t.

Das Abziehen des fertigen Kupferrohres von seinem Dorn verursacht keinerlei Schwierigkeiten; es geschieht auf verschiedene Weise. Besteht der Dorn aus Eisen, so wird eine Lockerung des darauf abgelagerten Rohres durch eine besondere Maschine bewirkt. Das Rohr wird hierbei dem Drucke einer umlaufenden Stahlrolle ausgesetzt, deren Spur auf dem Rohr eine sehr flachgängige Schraubenlinie ist, und auf diese Weise um den Bruchtheil eines Millimeters erweitert. Nach ein- oder zweimaligem Auf- und Niedergang kann das Rohr von Hand abgezogen werden.

Rohre, die auf kupfernen Dornen niedergeschlagen sind, werden, während sie noch im Bade liegen, und der Niederschlag noch ganz dünn ist, durch eine Achatrolle gelockert, welche während einer halben Stunde statt des Polirachats mit mässigem elastischem Druck an das Rohr angepresst und ebenfalls in dessen Längsrichtung hin- und herbewegt wird. Durch Anschlagen mit einem kleinen Hammer überzeugt man sich, dass das Rohr vom Dorn losgelöst ist, tauscht die Achatrolle wieder gegen den Polirachat um und verdickt das Rohr, bis es den gewünschten Durchmesser hat.

Da die Industrie sehr verschiedene Durchmesser beansprucht, so wäre es nothwendig, einen sehr grossen Vorrath von Dornen

aller Abmessungen auf Lager zu halten. Um nun diese Zahl einigermassen zu mindern, wird seit jüngster Zeit vielfach Gebrauch gemacht von Dornen, die aus einer leicht schmelzbaren Komposition bestehen und in einer Stunde hergestellt werden können. Das fertige Rohr wird von einem solchen Dorn durch Erhitzen mittels Dampfes getrennt. Diese neuen Dorne gestatten die Herstellung von profilirten Rohren, Säulen, Rippen und Wellrohren, sowie überhaupt eines jeden Umdrehungskörpers. Dadurch erst wird das Elmore-Verfahren so vielseitig und in Stand gesetzt, in vielen Industrien eine grosse Rolle zu spielen.

Die Deutschen Elmore-Werke in Schladern a/d. Sieg verfügen jetzt über Einrichtungen, welche ihnen die Erzeugung von Rohren von 50 mm bis 1600 mm Durchm. und bis 6 m Länge gestatten. Da die Rohre genau gerade und mit kreisrundem Querschnitt von ihrem Dorn gezogen werden, finden sie weitgehendste Verwendung zu Leit- und Presswalzen, Trockencylindern u. s. w. sowohl in der Papier- als auch Textilindustrie.

Grosse Trockencylinder von über 1 m Durchm., die früher fast durchweg aus Gusseisen hergestellt wurden, werden seit der Erfindung des Elmore-Verfahrens immer häufiger aus Kupfer angefertigt. Sie besitzen den gusseisernen gegenüber den grossen Vorzug, dass sie viel leichter sind und die Wärme besser abgeben.

Die äusserst günstigen Festigkeitsverhältnisse der Elmore-Röhren machen sie besonders werthvoll bei der Verwendung zu Dämpf- und Wasserleitungsröhren, insbesondere für jene Anlagen, wo bei hohem Druck zugleich grosse Betriebssicherheit verlangt wird; so in erster Reihe auf Schiffen. Das Elmore-Kupfer ist in seinem Naturzustande biegsam und äusserst dehnbar, so dass die Rohre behufs Aushämmerns von Flanschen u. s. w. nicht ausgeglüht werden müssen. Es behält dadurch seine hohe Festigkeit bei, während hart gelöthete Rohre in Folge des Ausglühens sehr viel an Festigkeit einbüssen.

Die Erzeugung von Kalikodruckwalzen, sowie das Verdicken von alten abgenutzten Walzen ist in kurzer Zeit ein wichtiger Zweig des Elmore-Verfahrens geworden; ebenso auch das Ueberziehen schmiedeeiserner, genau abgedrehter Rohre mit einem fest anliegenden Kupfermantel von beliebiger Dicke. Solche Rohre finden Verwendung als Walzen zu Maschinen der Papier- und Textilindustrie. Kupfermäntel auf grossen gusseisernen Presswalzen, hydraulischen Press- und Pumpenkolben, Schiffschraubenwellen u. s. w. werden nicht mehr wie früher als Rohre warm aufgezogen, sondern jetzt

nach dem Elmore-Verfahren unmittelbar niedergeschlagen und bieten so jede Gewähr, dass sie fest und dicht anliegen.

Es werden auch Bleche von beliebig grossen Abmessungen erzeugt, und zwar in der Weise, dass eine Anzahl je durch eine Oxydschicht von einander getrennter Rohre nach einander auf dem Dorn niedergeschlagen und zuletzt alle gleichzeitig aufgeschnitten und dann flachgedrückt werden.

Alle diese nach dem Elmore-Verfahren erzeugten Bleche ebenso wie die Rohre besitzen keine Faserrichtung, sie haben nach allen Seiten die gleiche Festigkeit, sind durchaus homogen und porenfrei, haben überall genau gleiche Wandstärke, nutzen sich in Folge der Reinheit des Materials im Gebrauche ganz gleichmässig ab und sind daher besonders für Dampfleitungsrohre, welche auf den neueren Dampfschiffen einem hohen inneren Drucke unterworfen werden, sehr zuverlässig.

Kupferdrähte und Streifen werden erzeugt durch Aufschneiden eines Rohres in einer Spirale mittelst einer selbstthätig arbeitenden Maschine.

Diese Spiralen können dann entweder ohne Weiteres zur Stromleitung benutzt oder zu Draht ausgezogen werden.

Die Zugfestigkeit und Leitungsfähigkeit der so erhaltenen Kupferdrähte, sowie die Bruchfestigkeit der Kupferrohre sind genauen Versuchen unterworfen und haben sehr günstige Resultate ergeben. Die Abhandlung enthält ausführliche Angaben über diese Punkte.

Zum Schlusse werden auch über die deutsche Fabrik zu Schladern a/Sieg nähere Mittheilungen gemacht. Sie ist auf eine Produktion von 35 Tonnen in der Woche bemessen. Von 1000 P. S. einer verfügbaren Wasserkraft sind zunächst 550 P. S. ausgebaut.

Nach einem neueren Patente der Elmore German und Austro Hungarian Metal Company (D. R.-P. Nr. 77745 vom 4. März 1894) beschäftigt man sich auch damit, Rundkörper mit unebenen Oberflächen, z. B. Kupfertrommeln mit Versteifungsrippen herzustellen. Eine Versteifung, die mit der Trommel ein Ganzes bildet und aus demselben Material wie diese besteht, wird in der Weise hergestellt, dass man auf einen schmelzbaren Dorn zunächst einen Mantel *V* niederschlägt, der mit vertieften, ringsumlaufenden Wellen *a*, Figur 90 und 91, in passender Anzahl versehen ist. Hat der Niederschlag genügende Dicke erreicht, so füllt man die Vertiefungen *v* der Wellen, jedoch nur diese, mit isolirender Masse aus, während der cylindrische Theil *s* zwischen je zwei Wellen metallisch rein gemacht wird. Die nunmehr vollkommen cylindrische Oberfläche wird

sodann nach Leitendmachen der Ausfüllmasse mit Niederschlag *T* bedeckt, der an den Stellen *s* des darunter befindlichen Mantels vollkommen festhaftet und so die eigentliche Trommel bildet.

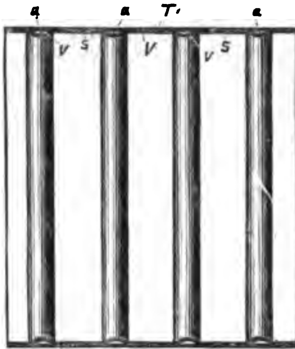


Fig. 90.

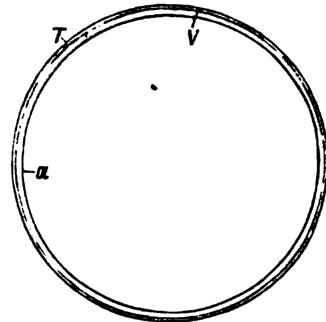


Fig. 91.

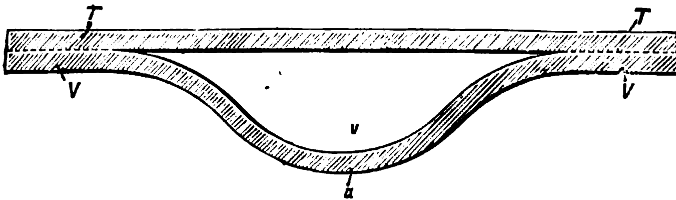


Fig. 92.

Diesem Verfahren gegenüber wird, wie oben schon erwähnt, von Langbein dasjenige von Klein empfohlen. Es unterscheidet sich dadurch von dem eben beschriebenen, dass walzenartige Kathoden, auf welchen sich Elektrolytmetall niederschlagen soll und welche ein beliebiges Längsprofil haben können, während der Bildung des Niederschlages auf geraden oder gebogenen Platten mit dem gleichen Längsprofil, sogenannten Walkplatten, unter entsprechendem Druck gewälzt werden.

Die angegebene Quelle enthält eine grosse Anzahl von Ausführungsformen beschrieben und illustrirt, auf welche hiermit verwiesen sein mag. In den Klein'schen Bädern sollen grössere Waarenmengen als in Elmore'schen Apparaten bei gleichen Dimensionen erzeugt werden können. Auch wird die Möglichkeit der Herstellung fast beliebig profilirter Rundkörper als ein besonderer Vorzug von Klein's Arbeitsweise gerühmt.

Thofehrn empfiehlt zur Erzielung elektrolytischer Metallniederschläge mit glatter Oberfläche ununterbrochenes oder mit Unter-

brechungen erfolgendes gleichmässiges Bespritzen der im Elektrolyten ruhenden oder sich bewegenden Kathoden mit der frischen zu elektrolysirenden Flüssigkeit (D. R.-P. Nr. 73563 vom 24. Mai 1893)

Zur Erzeugung von Draht nach Sanders (D. R.-P. Nr. 78361 vom 22. März 1894) wird im Gegensatz zu anderen Verfahren, nach denen ein dünner Draht elektrolytisch verstärkt wird, der Niederschlag so erzeugt, dass der Mutterdraht sich leicht davon trennen und wieder benutzen lässt. Zu diesem Zwecke wird der als Kathode dienende Mutterdraht in die enge Nut eines Dornes so eingelegt, dass die Oberfläche dieses Drahtes im tiefsten Punkte einer weitern Nut liegt. Das sich niederschlagende Metall kann den Kathodendraht dann nicht umhüllen. Es lässt sich unter Umständen sogar von dem Dorne und der Kathode entfernen, ohne letztere mit auszuheben.

Die Herstellung schützender oder zierender Metallniederschläge.

Zur Vorbereitung besonders nicht leitender galvanisch mit Metallen zu überziehender Gegenstände empfiehlt Stouls (D. R.-Pat. Nr. 74447 vom 26. September 1893 ab) einen Anstrich mit Graphit, welch letzterer zu diesem Zwecke mit Milch angerührt ist. —

Nach Ash, Gill und Green (Engl. Pat. Nr. 5372 von 1893) sollen solche Gegenstände zunächst in Lösungen von Schellack, Kopal oder anderen Lacken, in denen Kupfer, Zinn oder anderes Metall in äusserst feiner Vertheilung schwimmt, eingetaucht werden. Sodann folgt eine Abspülung in Wasser, nöthigenfalls auch ein Abbürsten überflüssigen Lackes; schliesslich ein höchstens 5 Minuten langes Eintauchen in eine Silbernitrat-Lösung. Es hat sich dann auf der nun abzuwaschenden und zu trocknenden Oberfläche der Gegenstände eine äusserst dünne Silberschicht gebildet, welche sich nun leicht auf galvanischem Wege mit stärkeren Schichten beliebiger Metalle überziehen lässt.

Zu verzinnende eiserne Gussstücke erhalten nach Schaag (U. S. A. P. Nr. 525471 vom 4. September 1894) zunächst einen elektrolytischen Ueberzug von Eisen-Nickel oder Eisen-Kobalt, um dann in ein Bad von geschmolzenem Zinn eingetaucht zu werden.

Barber (U. S. A. P. Nr. 523099 vom 17. Juli 1894 und Engl. Pat. Nr. 13795 von 1894) hat einen Apparat konstruirt, mit Hülfe dessen alle mit der Herstellung galvanischer Ueberzüge auf gleichartig geformten Gegenständen, wie Lichtkohlen, Bolzen-, Schrauben-

köpfen und anderen Massenartikeln) verknüpften Arbeiten in ununterbrochener Reihenfolge mechanisch ausgeführt werden. Die nachstehenden Figuren mögen das Wesentlichste der 7 Foliodruckseiten langen

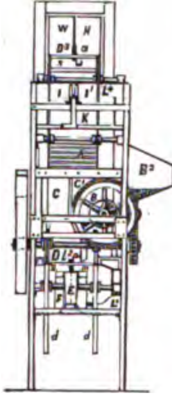


Fig. 93.

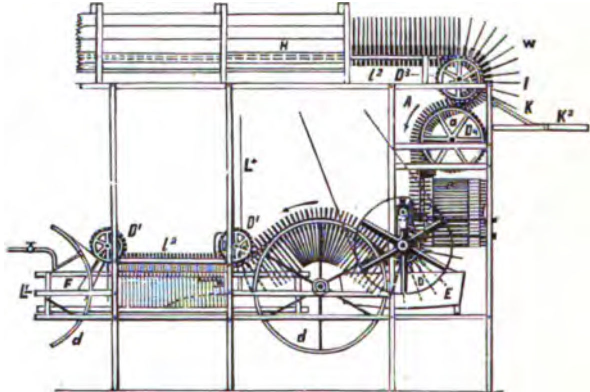


Fig. 94.

Patentschrift veranschaulichen. Figur 93 ist eine Seitenansicht, Figur 94 und 95 stellen Längsansichten, Figur 96 und 97 wichtigere Einzeltheile dar.

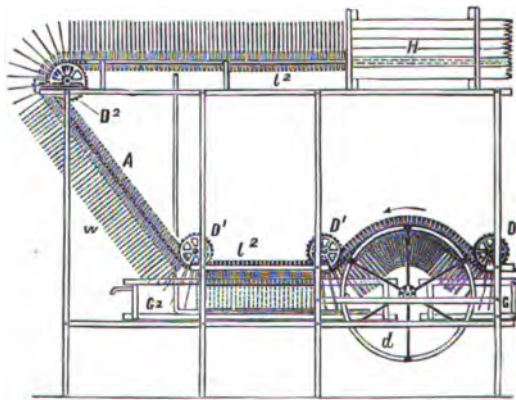


Fig. 95.

A ist ein endloses Band mit Klammern *a* zum Halten der zu plattirenden Gegenstände *w*. *B* ist die Beschickungstrommel, welche die letzteren von dem Trichter B^2 aus den Klammern *a* zuführt. CC^1 (Figur 93 und 96) sind Platten, zwischen denen die Klammern *a* hindurchgeführt, um dadurch geöffnet zu werden.

Das Band A wird durch die Räder D, D^1, D^2, D^3, D^4 u. s. w. bewegt und geleitet, während die mit d bezeichneten Räder das Band heben und dadurch die zu plattirenden Gegenstände von einem Gefässe in das andere überführen.

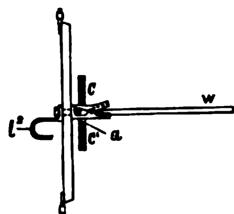


Fig. 96.

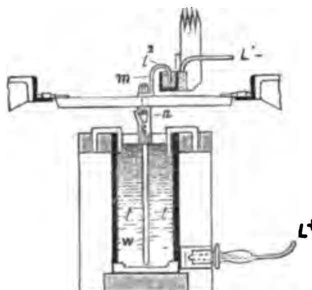


Fig. 97.

E ist das Reinigungs- oder Anfeuchtungs- (Beiz-) Gefäss, mit F sind die Galvanisirbottiche, mit G und G^2 die Waschbottiche bezeichnet.

H stellt eine Trockenkammer dar. Hinter dieser folgen zwei nach Art der Platten CC^1 angeordnete Platten JJ^1. Erstere öffnen die Klammern zum Zwecke der Aufnahme, letztere zum Zwecke der Ablieferung der Gegenstände. Eine Gleitrinne K führt dieselben einem Tische K^2 zu, von wo aus sie verpackt werden.

Von sonstigen Einzelheiten, welche besonders in den Figuren 96 und 97 dargestellt sind, bezeichnen L und L^1 Stromleitungen; l Anoden, l^2 Kontakte für die Kathoden; m Quecksilberbehälter zur Vermittlung des Kontaktes.

Fletcher's Apparat (U. S. A. P. Nr. 527110 vom 9. Oktober 1894) dient zum Ueberziehen von Metallblechen mit anderen Metallen. Erstere werden zu dem Zwecke auf einem rotirenden Cylinder befestigt, dessen Umfang etwas grösser ist als die Bleche lang bezw. breit sind. Wie nebenstehende Fig. 98 zeigt, taucht der Cylinder mit dem darauf befestigten Bleche in einen Flüssigkeitsbehälter, in welchem sich neben dem Elektrolyten die Anoden, Metallplatten, befinden. Das auf den Cylinder aufgezogene Blech wird durch Bürsten mit



Fig. 98.

der Stromleitung verbunden. Sollen beide Seiten des Bleches mit einem Ueberzuge versehen werden, wird ersteres nach einiger Zeit umgekehrt auf dem Cylinder befestigt.

Statt Gegenstände, welche auf galvanischem Wege mit anderen Metallen überzogen werden sollten, an Drähten befestigt, als Kathoden in geeignete Bäder einzuhängen, stellt oder legt Alexander (Engl. Pat. Nr. 8917 von 1894) dieselben auf Unterlagen (Drahtgaze u. s. w.), welche auf leitenden Metallstäben mitten im Bade befestigt sind. Grössere Gegenstände werden von Zeit zu Zeit umgedreht. Bei kleineren Gegenständen genügt vielfach ein Schütteln des Kathodenlagers. Anoden werden oben in das Bad eingehängt und nöthigenfalls auch unten eingelegt. In der beigefügten Skizze bezeichnet *A* die Anodenleitung, *K* die Kathodenleitung und -Stütze.

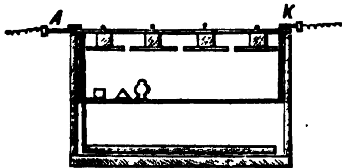


Fig. 99.

Rudholzner (Engl. Pat. Nr. 2900 von 1894) hängt, um Gegenstände an Stellen, an denen sie grösserer Abnutzung ausgesetzt sind, mit stärkeren Metallschichten zu überziehen, zwischen Anode und Kathode passend gelochte Platten aus nichtleitendem Materiale in der Weise auf, dass die stärker zu bedeckenden Stellen sich den in genannten Platten befindlichen Oeffnungen gegenüber befinden.

Cowper-Coles (Engl. P. Nr. 21760 von 1893) schlägt vor, während der galvanischen Verzinkung im Elektrolyten Zink oder Zinkverbindungen vertheilt zu halten. Die Flüssigkeit wird zu diesem Zwecke entweder durch Rührer, durch Einblasen von Dampf oder durch Schaukeln der Anodenkästen in Bewegung erhalten. Letztere bestehen aus Flechtwerk oder besitzen durchlochte Wandungen, so dass man das Metall oder dessen Verbindungen in Pulverform hier einstreuen kann.

Die Herstellung von Metallpulver nach Sachs und Huber besteht lediglich in dem galvanischen Ueberziehen eines in pulverförmigem Zustande befindlichen Metalles (U. S. A. P. Nr. 521991) oder leitenden Nichtmetalles (U. S. A. P. Nr. 522415) mit dem gewünschten Metalle. In dem hierzu dienenden Zersetzungsgefässe ist eine Platte aus leitendem Materiale in schwach geneigter Lage angebracht. Der Raum zwischen dieser Platte und dem Boden des Gefässes ist mit irgend einem indifferenten Materiale ausgefüllt. An derjenigen Seitenwand des Gefässes, welche die höher liegende Plattenkante berührt, ist, gerade oberhalb dieser mündend, zur Einführung des zu über-

ziehenden Metallpulvers ein Stutzen angebracht. Oberhalb dieses Stutzens, aber parallel zu der genannten Metallplatte liegt eine poröse Platte aus nicht leitendem Materiale als Diaphragma. Ueber dieser liegt eine als Anode dienende mehrfach durchlochte Metall- oder Kohleplatte. Als Elektrolyt dient eine geeignete Salzlösung des niederzuschlagenden Metalles. Die zuerst genannte unten liegende Metallplatte vermittelt die Stromleitung mit dem als Kathode zu betrachtenden Metallpulver. Letzteres wird durch mit Bürsten besetzte Walzen fortwährend aufgewirbelt und allmählich dem tiefer liegenden Plattenende zugeführt, wo es dann durch die Seitenwand des Gefässes abgeführt wird.

Metalloide.

Wenn wir von der Chlorgewinnung absehen, welche als unzertrennlich von der Alkaliindustrie gemeinschaftlich mit dieser besprochen werden soll, so beschränken sich die Fortschritte dieses Jahres nur auf ein kleines Gebiet.

Wasserstoff.

Der elektrolytischen Wasserzersetzung wird in neuerer Zeit wieder erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt. Durch Benutzung von Alkalihydrat-Lösungen als Elektrolyten hat man die Kosten des Apparatmaterials wesentlich reduzirt, indem statt der theuren Platinelektroden solche aus Eisen bezw. Nickel zur Verwendung kommen konnten.

Fig. 100 stellt den Apparat von Obach und der Firma Siemens Bros & Co. (Engl. Pat. Nr. 11973 von 1893) dar. Darin bezeichnet *a* ein cylindrisches, mit Wärmeschutzmasse *t* umhülltes eisernes Gefäss, welches auf Füssen *s* von isolirendem Material ruht. Der Metall- oder Steinzeugdeckel *b* muss dicht auf das Gefäss schliessen. Durch eine Oeffnung des ersteren ist, nöthigenfalls durch den Ring *d* isolirt, das glockenförmige Gefäss *c* eingeführt. An dem unteren Rande desselben ist das cylindrische Diaphragma *h* aus Eisendrahtgaze befestigt. Dasselbe wird unten durch die Thonplatte *k* in seiner Stellung gehalten. Um einen treppenartig zurücktretenden Vor-

sprung greifend, steht auf derselben Platte der als Anode dienende Eisenblechcylinder *f*, welcher durch die Eisendrähte *ee* mit der Stromleitung in Verbindung steht. Die Eisendrähte *ee* sind durch den Glockendeckel hindurchgeführt und in den dazu vorgesehenen Oeffnungen mit Isolirmasse *l* abgedichtet. Ausserhalb des Diaphragmas *h* steht auf dem Gefässboden der als Kathode dienende Eisenblech-

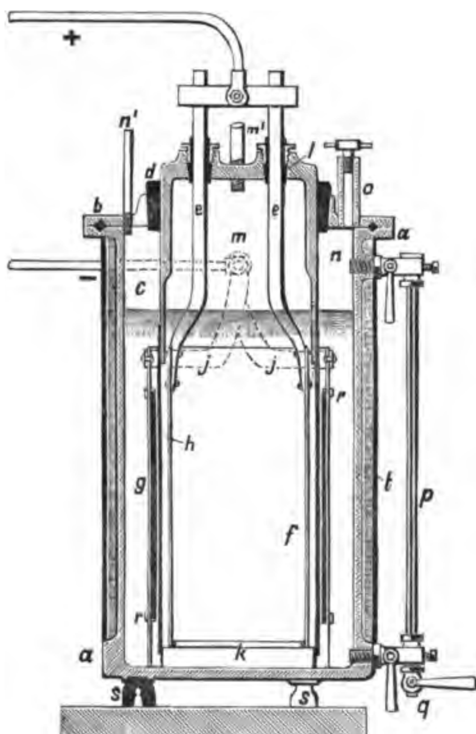


Fig. 100.

cylinder *g* (könnte nicht das Gefäss *a* die Kathode bilden?), dessen Verbindung mit der Stromleitung durch die Eisenstreifen *jj* vermittelt wird. Zur Verhütung von Berührung zwischen *g* und *h* sind an der Innenseite der Kathode *g* bei *rr* festgeklammerte Isolirstäbe angebracht. — Als Elektrolyt dient eine wässerige Aetzalkalilösung. Der während der Elektrolyse sich abscheidende Sauerstoff sammelt sich in dem Raume *m* der Glocke *c*, der Wasserstoff in dem ringförmigen Raume *n*. Die Gase werden durch die Rohre m^1 und n^1 abgeführt. An dem Wasserstandszeiger *p* kann man die Höhe des Flüssigkeitsspiegels, welcher nicht unter den unteren Rand von *c*

sinken darf, beobachten. Zum Nachfüllen des Wassers führt man durch das während der übrigen Zeit verschlossene Rohr *o* ein bis auf den Gefässboden reichendes Trichterrohr in *a* ein, um das spezifisch leichtere Wasser unten in die schwerere Lösung eintreten zu lassen und so eine Mischung beider Flüssigkeiten herbeizuführen. Zum Entleeren des Gefässes dient der Hahn *q*.

Ein zweiter Apparat von Bell (D. R.-P. Nr. 78146 vom 31. Okt. 1893) besteht im Wesentlichen aus folgenden Theilen: Auf einer Unterlage *p* stehen konzentrisch zu einander zwei schmiedeeiserne Hohlkörper *c* und c_1 von beliebig geformtem Querschnitt (in der Zeichnung wurde die cylindrische Form gewählt). Der äussere Hohlkörper ist vom inneren durch die nichtleitende Fassung *f* isolirt und oben durch den hermetisch schliessenden Deckel *d* abgedeckt, durch dessen Mitte von oben ein trichterförmiges Gefäss *g* mündet, in das von unten ein konisches Rohr *r* aufsteigt, dessen oberer Rand nach aussen gebördelt ist und nahezu die Höhe des oberen Randes des äusseren Gefässes erreicht. In der Mitte zwischen den beiden Hohlkörpern hängt ein mantelartiges Asbestgewebe *s*, welches in seiner Längsrichtung von oben nach unten mit beliebig gewählten kapillaren Stofffasern, Leinen, Baumwolle etc., durchzogen ist. Das untere Ende dieses Mantels wird an die isolirende, den inneren Hohlkörper umschliessende Hartgummifassung angebunden, indessen das obere Ende über die Bördelung des konischen Rohres *r* gestülpt wird. Das Gefäss *g* ist oben mit einer hermetisch schliessenden Platte bedeckt, in deren Mitte ein durch eine Stopfbüchse (in der Zeichnung durch Kautschukring dargestellt) abgedichtetes, nach unten sich erweiterndes Rohr *t* eingesetzt ist, das bis nahe zum oberen Rand des Hohlkörpers *c* hinabreicht. Der äussere Hohlkörper c_1 ist oben mit einer Düse *D* versehen, über deren Ende ein Kautschukrohr gestülpt werden kann, wie über das obere Ende des Rohres *t*; des weiteren umfasst ihn auf der äusseren Fläche oben ein kupfernes Band *b*, dessen Verlängerung mit dem einen Theil der Stromleitung verbunden wird, während der andere Zweig derselben an den Kupferstreifen *a* anschliesst und durch diesen, sowie durch die Platte *p* mit dem inneren Hohlkörper *c* in leitende Verbindung gebracht wird. Die beiden Hohlräume *h* und h_1 werden mit zerstückeltem Flusseisen oder irgend einem fein zertheilten guten Elektrizitätsleiter etwa bis auf die Höhe *n* ausgefüllt, welcher die Eigenschaft besitzt, durch den Elektrolyten nicht angegriffen zu werden. Durch diese Auffüllung werden die beiden Hohlkörper *c* und c_1 mit dem dazwischen hängenden Mantel *s* leitend verbunden. Die beiden Hohlkörper incl.

Auffüllungen sind Anode und Kathode. An Stelle dieser Auffüllung der Räume h und h_1 mit einem fein zertheilten Leiter kann z. B. auch die Anordnung getroffen werden, dass der Asbestmantel zwischen zwei engen Windungen von Stahldraht, einer inneren und einer äusseren Windung, eingeklemmt wird, die ihrerseits mit der Stromleitung in

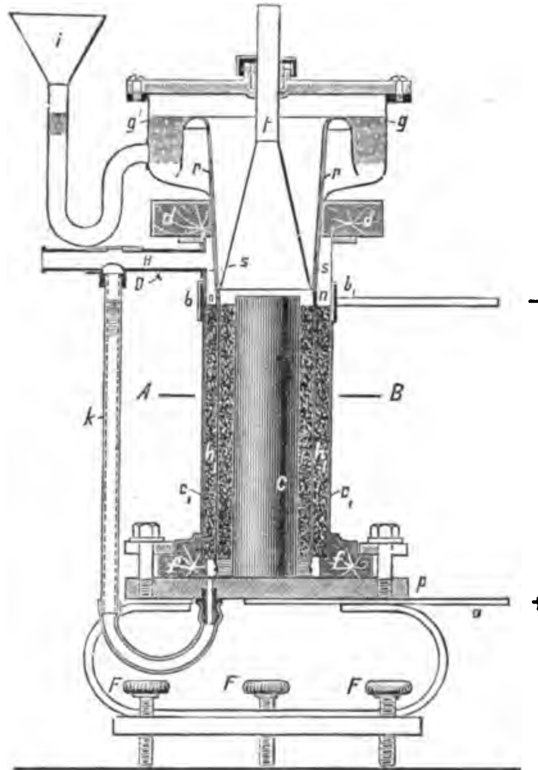


Fig. 101.

Verbindung stehen. In diesem Falle fällt selbstredend der innere Hohlkörper c weg, indessen der äussere c_1 nur noch als Gefässwand des Zersetzungsapparates zu dienen hat. Die in vorstehendem angedeutete direkte Berührung von Kathode und Anode mit dem Asbestmantel lässt sich durch die verschiedenartigsten Konstruktionen erreichen, welche alle nur die eine Eigenschaft besitzen müssen, den sich entwickelnden Gasen freien Abzug zu gestatten.

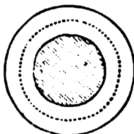


Fig. 102.

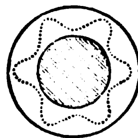


Fig. 103.

In das Gefäss *gg* wird durch den Trichter *i*, welcher mit *g* heberartig verbunden, so lange der Elektrolyt, eine 15prozentige Lösung von Natriumoxydhydrat, eingegossen, bis derselbe über den umgebördelten Rand des Rohres *r* tritt und, den Asbestmantel befeuchtend, an diesem in das Innere des Apparates hinabrieselt. Ist der Mantel durch den Elektrolyten befeuchtet, so saugt er nachher infolge der Kapillarität aus dem Gefäss *gg* in dem Masse denselben an, als der Apparat solchen zersetzt. Die nicht zersetzte, im Ueberschuss zugeführte Flüssigkeit steigt durch das seitlich angebrachte, mit dem Innern des Apparates heberartig verbundene gläserne Standrohr *h* in die Höhe, schliesst gleichzeitig den Zersetzungsraum nach aussen ab und gestattet auch die Beobachtung des Zersetzungsvorganges. Eine der Zersetzung des Elektrolyten entsprechende Berieselung des Mantels kann erzielt werden durch Regulirung des Flüssigkeitsstandes im Gefäss *gg*. Um zu verhüten, dass im Verlaufe der Elektrolyse der Konzentrationsgrad der am und im Mantel haftenden Lösung zu gross wird, kann nach Bedarf in das Gefäss *gg* eine verdünnte Lösung des Elektrolyten oder destillirtes Wasser gegeben werden.

Sauerstoff. Ozon.

Zwei Apparate, die zur Wasserzersetzung vorgeschlagen wurden, neben dem Wasserstoffe also auch gewöhnlichen Sauerstoff liefern, sind soeben beschrieben worden.

Ein Vorschlag von Coehn (D. R.-P. Nr. 75930 vom 14. Juli 1893) die Kosten der Wasserzersetzung durch Benutzung von Wasserstoff absorbirenden Metallen, z. B. gewöhnlichen negativen Bleiakkumulatorplatten, zu vermindern, wird sich nicht gerade leicht in die Praxis übertragen lassen.

Die während der Elektrolyse mit Wasserstoff beladenen Platten sollen nämlich, als Elektroden in Elementen des Daniell'schen Typus an Stelle von Zink benutzt, zur Stromerzeugung dienen, um so einen Theil der zur Sauerstoff- oder Chlorabscheidung erforderlichen Kraft zu ersetzen.

Nachdem durch mehrjährige Versuche besonders der Firma Siemens & Halske nicht nur die technische Herstellung, sondern auch die Verwendung des Ozones als durchführbar erwiesen wurde, hat es natürlich auch nicht an Vorschlägen von anderen Seiten gefehlt. Obige Firma benutzt nach Mittheilungen von Frölich im Wesentlichen noch dieselben Apparate, welche im Jahre 1891 in Frankfurt ausgestellt waren (s. Elektrot. Zeitschr. 1891, S. 340). Diese

Ozonröhren sind nur vervollkommnet und in verschiedenen Formen ausgeführt.

Die eine dieser Formen, welche die geringste elektrische Energie verbraucht und für grössere Betriebe bestimmt ist, welche aber einen einigermassen konstant gehenden Motor verlangt, ist die Ozonglimmerröhre. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus einem mit Glimmer überzogenen Metallrohr, über welches ein aus Glimmer zusammengesetztes und aussen mit einer Metallbelegung versehenes Rohr gestülpt werden kann; zwischen den beiden Rohren wird die zu ozonisirende Luft hindurchgeführt, das Metallrohr und die äussere Metallbelegung werden an die Stromquelle angelegt. Dieser Apparat zeichnet sich auch dadurch aus, dass er leicht auseinandergenommen und wieder zusammengesetzt werden kann.

Die andere Form, welche sich mehr für kleinere Betriebe, auch bei geringer Konstanz des Ganges des Motors, eignet, ist die Ozonglasröhre, welche sich von der Siemens'schen Ozonröhre nur dadurch unterscheidet, dass statt der Metallbelegungen Wasser angewendet wird; der Apparat ist infolgedessen ganz durchsichtig und lässt sich daher das bei der Erzeugung des Ozons auftretende blaue Leuchten gut beobachten.

Dieser Apparat besteht aus zwei ineinander gesteckten Glasrohren, durch deren Zwischenraum die zu ozonisirende Luft streicht; das innere Rohr wird mit Wasser gefüllt und das äussere Rohr steht ebenfalls in Wasser; die beiden Wasserkörper werden mit der Stromquelle verbunden.

Frölich berichtet auch eingehend über die theils praktisch erprobten, theils vorgeschlagenen Verwendungsarten des Ozones (Bericht über die I. Jahresversammlung der deutschen elektroch. Gesellschaft 1894).

Donovan und Gardner (U. S. A. P. Nr. 527326 vom 9. Okt. 1894; auch Engl. P.-Anmeld. 19127 von 1894) wollen durch Elektrolyse von Permanganatlösungen in **H**-förmig kommunizirenden Gefässen Ozon erhalten.

Androoli will gleichzeitig Ozon und Licht erzeugen. (D. R.-P. Nr. 77925 vom 16. Nov. 1893 ab und U. S. A. P. Nr. 512265 vom 9. Januar 1894.) In der Mittellinie eines luftleer zu machenden Gefässes aus Glas (Vakuumröhre, Glühlampenbirne u. dgl.) wird eine stabförmige Elektrode angeordnet, welche auf ihrem Umfang mit zahlreichen gegen die Glaswand gerichteten Spitzen besetzt ist. Die zweite Elektrode wird an der Aussenseite der letzteren in Gestalt

eines ebenfalls mit zahlreichen Spitzen besetzten Stabes so angeordnet, dass ihre Spitzen dicht an die Glaswand herantreten und gegen die Spitzen der inneren Elektroden weisen. Am zweckmässigsten besetzt man die innere Elektrode auf dem ganzen Umfange so mit den Spitzen, dass diese ringsum gegen die Glaswand ausstrahlen, und ordnet man in diesem Falle die äussere Elektrode, in mehrere Theilelektroden zerlegt, entweder in der Längsrichtung des Gefässes oder in Schraubenlinien um dasselbe verlaufend an. Als Stromquelle dient ein Ruhmkorff'scher Induktor oder ein Umwandler von hoher Frequenz. Wird der Apparat eingeschaltet, so wird das Innere des Gefässes leuchtend, während an den äusseren Spitzen unter starker Ozonentwickelung Glimmlicht auftritt.

Die innere Elektrode kann auch bei mehr kugelförmigem Gefäss aus einem rundlichen, ringsum mit Spitzen besetzten Körper bestehen; sie kann ferner aus einem Bündel mit Spitzen besetzter Drähte, einem Bündel von Blechkämmen oder einem Bündel sägeblattartig geformter Streifen bestehen; dergleichen Drähte, Kämme und Sägeblätter können auch als äussere Elektrode dienen.

Die Ozonapparate von Poulsen (U. S. A. P. Nr. 513825), Tindall (D. R.-P. Nr. 74430) und von Warren (Chem. News Bd. 70, S. 41) bieten kaum etwas Neues.

Kohlenstoff.

Verdampfen von Kohlenstoff. Moissan hat in seinem elektrischen Flammofen unter Benutzung eines durch 80 Volt × 2000 Ampère erzeugten Lichtbogens Kohlenstoff verdampft und sublimirt. Das Sublimat war Graphit. Eine Schmelzung ist ihm nicht gelungen. Comptes rendus, 1894, Bd. 119, Heft 19, S. 776.

Künstlicher Diamant. Moissan (Comptes rendus 1894, Bd. CXVIII, Heft 7, S. 320) hat seine Arbeiten über die Krystallisation des Kohlenstoffes fortgesetzt. Er geht bekanntlich von der durch seine früheren Versuchc bestätigten Ansicht aus, dass sich Kohlenstoff aus seinen Lösungsmitteln, geschmolzenen Metallen, bei der Abkühlung unter starkem Druck krystallinisch abscheide. Diesen Druck bei der Abkühlung zu erzeugen, wird die im elektrischen Schmelzofen geschmolzene Masse kurze Zeit in Wasser eingetaucht, bis eine hinreichend starke Kruste entstanden ist, um beim Erstarren des flüssigen Kernes eine Ausdehnung desselben zu verhindern. Es konnten also als Lösungsmittel nur Metalle in Betracht kommen, welche sich beim Erstarren ausdehnen. Nach seinen ersten Berichten benutzte Moissan Eisen und Silber mit einigem Erfolg.

Es wurden nun Versuche gemacht, andere Metalle als Eisen, welche sich ebenfalls beim Erstarren ausdehnen, zur Lösung des Kohlenstoffes zu benutzen. So wurde Wismuth, nach starker Erhitzung mit Kohlenstoff, in Wasser getaucht. Es fand aber eine kräftige Explosion statt, wahrscheinlich infolge von Wasserzersetzung. Auch der Versuch, durch oberflächliches Abkühlen grösserer Eisenmassen den im Kerne sich abscheidenden Kohlenstoff in grösseren Krystallen zu erhalten, blieb erfolglos. Zu dem Zwecke wurde eine Quecksilberflasche mit geschmolzenem Roheisen gefüllt, dann kurze Zeit in Wasser eingetaucht. Moissan bemerkt dazu, dass das in Piat's Giesserei geschmolzene Roheisen zu wenig Kohlenstoff enthalten habe. (Wenn das Eisen allerdings in dem bekannten Piat-Ofen geschmolzen wurde, so ist dies leicht erklärlich. B.)

Die weiteren Versuche wurden nun von dem Gesichtspunkte aus unternommen, das als Lösungsmittel für den Kohlenstoff dienende Eisen zur Erzeugung einer erstarrten Kruste auf eine nicht so niedrige Temperatur abzukühlen, als dies beim Eintauchen in Wasser geschah. — Es wurde daher zunächst aus Eisenfeilspänen eine Form hergestellt, in welche ungefähr 200 g im elektrischen Schmelzofen geschmolzenen und mit Kohlenstoff gesättigten Gusseisens eingegossen wurden. Nach dem Lösen der erkalteten Masse hinterblieben kleine durchsichtige, wenig krystallinische Diamanten. Sie zeigten in der Mitte schwarze Punkte. Das spezifische Gewicht wurde zu 3,5 ermittelt.

Bei einem weiteren Versuche wurde eine wie zuvor geschmolzene und mit Kohlenstoff gesättigte Eisenmasse in geschmolzenes Zinn eingetaucht. Es bildete sich jedoch eine Zinneisenlegirung, welche keine kompakten Eisenmassen enthielt.

Schliesslich wurde geschmolzenes Blei als Abkühlungsmittel für gleich gekohltes und geschmolzenes Eisen benutzt. Der Versuch schien zwar anfangs misslingen zu wollen, da die Eisenmassen in kleinen Kugeln bis zu 20 mm Durchmesser an die Oberfläche stiegen. Es verbrannten sogar diejenigen, welche noch in vollständig flüssigem Zustande aus dem Bleibade auftauchten und entzündeten auch das sie umgebende Blei. Diejenigen Kugeln jedoch, welche sich bereits unter der Oberfläche des Bleies mit einer erstarrten Kruste bedeckt hatten, blieben unversehrt. Sie hinterliessen auch bei der Behandlung mit Säuren kleine Diamanten von seltener Klarheit und deutlich krystallinischer Struktur. Der grösste derselben (Durchmesser 0,5 mm) bekam zwei Monate nach seiner Darstellung an zwei Stellen Risse und zersplitterte schliesslich in drei Stücke.

15,5 mg dieser Diamanten ergaben bei der Verbrennung in Sauerstoff 49,6 mg CO_2 und 2,5 mg Verbrennungsrückstand. Letzterer hinterliess nach mehrmaliger Behandlung mit Schwefelsäure und Flusssäure einige in ihrem Aeusseren und ihrer Krystallform auf Siliciumcarbid (Carborundum?) hindeutende Körnchen. Moissan schliesst aus diesen Versuchen und Untersuchungen, durchsichtigen, krystallisirten Kohlenstoff vom spezifischen Gewicht 3—3,5 erhalten zu haben, welcher Rubin ritzte, einem Gemisch von Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure gegenüber unempfindlich blieb und bei 900° anfing in Sauerstoff zu Kohlensäure zu verbrennen, also alle Eigenschaften des natürlichen Diamanten zeigte.

Referent kann diesen Schlüssen nicht voll beistimmen. Der unverbrannte Rückstand beträgt annähernd 15 % der Gesammtmenge. Durch Schwefelsäure und Flusssäure liess sich derselbe grösstentheils verflüchtigen, wird also vorwiegend aus Silicium bestanden haben. Demnach hätte Moissan ein kohlenstoffreiches Siliciumcarbid vor sich gehabt. Nach Ansicht des Referenten ist die Herstellung grösserer Diamanten, selbst wenn man den Siliciumgehalt mit in Kauf nimmt, nach Moissan's Methode ausgeschlossen. Die Kohlenstoffabscheidung aus Eisen findet stets während des Erstarrens statt. Es können also nie grössere Krystallkonglomerate gebildet werden. Der krystallinisch abgeschiedene Kohlenstoff findet sich in erstarrtem Eisen stets ziemlich gleichmässig vertheilt und da das Verhältniss zwischen Eisen und Kohlenstoff von dem Lösungsvermögen des ersteren bedingt ist, so wird sich an jeder Erstarrungsstelle auch nur ein bestimmtes Kohlenstoffmaximum abscheiden können, welches von Moissan höchstwahrscheinlich schon erhalten wurde. Grössere Eisenmassen und Verzögerung der Erstarrung der inneren Massen werden voraussichtlich wenig Erfolg haben. Mit der Erhöhung des Erstarrungspunktes durch Druck wird aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Abscheidungstemperatur des Kohlenstoffes sich in demselben Maasse verschieben. Man darf sogar annehmen, dass mit Zunahme des Druckes das Vereinigungsbestreben zwischen Eisen und Kohlenstoff zu-, also die Kohlenstoffabscheidung abnimmt.

Der eigentliche Kohlenstoff-Krystallisationsvorgang geht ja, wie die beschriebenen Versuche zeigen, ohne Mitwirkung des elektrischen Stromes vor sich. Zur Vorbereitung des ersteren wird man die Elektrizität jedoch nicht entbehren können.

Silicium und Zirconium.

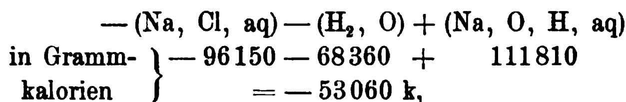
Moissan hat auch die Oxyde dieser Stoffe in seinem elektrischen Flammofen durch Kohle reduziert (Bull. de la soc. chimique, Bd. 11, S. 863); er bestätigt damit die Versuche von Borchers, welcher schon im Jahre 1891 die Reduzirbarkeit sämmtlicher bisher für unreduzirbar gehaltenen Oxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff nachwies (s. Borchers, Elektrometallurgie, Braunschweig 1891).

Die Alkali- und Chlor-Industrie.

Es ist begreiflich, dass sich von eigentlichen Betriebserfahrungen grösserer Anlagen bei der Jugend dieser Industrie noch wenig berichten lässt. Der Bau bedeutender Fabriken, die Gründung kapitalskräftiger Gesellschaften zur Uebertragung langjähriger Versuchsresultate in den Grossbetrieb sind aber doch ziemlich sichere Anzeichen, dass die Schwierigkeiten der Durchführung einer erfolgreichen Elektrolyse der Alkalisalzlösungen grösstentheils überwunden sind. In Deutschland entstanden an neuen Fabriken: Elektron und die Elektrochemischen Werke, beide in Bitterfeld; auch die deutschen Solvay-Werke zu Berneburg gehen mit Plänen zur Einrichtung eines elektrolytischen Betriebes um. In Oesterreich bildete sich das Konsortium für elektrochemische Industrie (Wien), welches in Golling bei Hallein vorläufig eine Wasserkraft von 2500 P. S. zur Fabrikation von Aetznatron und Chlor nutzbar machen will. In Schweden hat die Stockholms Superfosfat Fabrik Aktiebolag 2000 P. S. ihrer Wasserkraft in Mausboe für die Fabrikation von Kaliumchlorat in Betrieb genommen, während die Kellner Partington Co. in Norwegen eine Wasserkraft von 5000 P. S. für die Aetznatron- und Chlorkalk-Fabrikation zu fassen im Begriffe steht. In England hat sich eine grössere Gesellschaft, die Elektrochemical Company Ld., gebildet. Auch zahlreiche andere, besonders Soda-Fabriken, haben grössere Versuchsanlagen in Betrieb.

Die Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalichloriden in wässriger Lösung haben besonders Oettel und Häussermann eingehenden Untersuchungen unterzogen.

Oettel (Chem. Ztg. 1894, 18, 69) bestreitet eine Angabe von Nourrisson, welcher die zur Elektrolyse wässriger Kochsalzlösung erforderliche Minimalspannung zu 2,02 Volt berechnet unter der Annahme, dass ausser Aetznatron und Chlor noch Sauerstoffverbindungen des Chlors auftreten. Die thermochemischen Reaktionen sind vielmehr



$$-(Na,\ Cl,\ aq)-(H_2,\ O)+(Na,\ O,\ H,\ aq)$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{in Gramm-}\\ \text{kalorien}\end{array}\right\}\begin{array}{l}-96150-68360+\quad 111810\\ \qquad\qquad=-53060\ k,\end{array}$$

entsprechend einer Spannung von $\frac{53060}{23067} = 2{,}30$ Volt.

Er selbst fand 2,25 bis 2,28 Volt.

Die Bildung von Sauerstoffverbindungen des Chlors ist lediglich auf die Wechselwirkung zwischen Chlor und Aetznatron zurückzuführen, eine direkte Oxydation der Alkalichloride zu Hypochloriten oder Chloraten findet nicht statt. Mit der Durchlässigkeit der Membran und steigender Alkalität der Lauge wächst die Menge des gebildeten Hypochlorites bezw. Chlorates.

Bekanntlich tritt am positiven Pol nicht nur Chlor, sondern auch Sauerstoff auf. Verfasser führt diese Sauerstoffentwicklung in der Hauptsache darauf zurück, dass auch das bei der Elektrolyse gebildete Aetznatron als Leiter zweiter Klasse der Einwirkung des Stroms unterworfen wird, wobei der Effekt der der Wasserzersetzung ist. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, dass nach Fogh bei der Elektrolyse von Chlorcalcium und Chlormagnesium, wobei unlösliche, den Strom nicht leitende Hydrooxyde entstehen, das entwickelte Chlor sauerstofffrei ist.

Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen spielen sich also folgende Prozesse gleichzeitig ab:

1. Elektrolyse von NaCl, unter Bildung von NaOH, H, Cl.
2. Elektrolyse von NaOH, unter Bildung von H_2, O.
3. Bildung von NaClO durch Einwirkung von Cl auf NaOH.
4. Bildung von $NaClO_3$ durch Oxydation des NaClO.
5. Elektrolyse des NaClO, unter Bildung von NaOH, H, HClO, O.
6. Elektrolyse des $NaClO_3$, unter Bildung von NaOH, H, $HClO_3$, O.
7. Reduktion des zur Kathode diffundirten NaClO zu NaCl.
8. Reduktion des zur Kathode diffundirten $NaClO_3$ zu NaCl.

Häussermann und Naschold (Chem. Ztg. 1894, 46, 857) stellen auf Grund zahlreicher Versuche folgende Bedingungen für die elektrolytische Gewinnung von Kaliumchlorat auf: „Es sind zu diesem Zwecke konzentrirte und auf 80° erwärmte Chlorkaliumlösungen der Elektrolyse zu unterwerfen. Als Anode eignet sich das Platin am besten; doch erscheint es, da die Anodenflüssigkeit durch beständig zufliessende Kalilösung immer alkalisch gehalten wird, nicht ausgeschlossen, dass auch andere Materialien, wie Blei oder Bleisuperoxyd, hierfür benutzt werden können. An Stelle der von uns verwendeten reinen Kalilauge wird man die durch den Prozess selbst erhaltene chlorkaliumhaltende Kalilösung verwenden und in der Weise verfahren, dass man die Kathodenflüssigkeit in geeigneter Weise allmählich in den Anodenraum überführt, wobei dann nnr das thatsächlich verbrauchte Chlorkalium zu ersetzen ist. Die Abscheidung des Chlorats aus der Anodenlösung gelingt leicht, wenn man das nach dem Eindampfen auskrystallisirte Salz behufs Entfernung des zugleich ausgefallenen Chlorkaliums mit kaltem Wasser wäscht und den Rückstand umkrystallisirt.

Selbstverständlich lässt sich nicht a priori beurtheilen, ob dieses Verfahren, auch wenn es maschinell vollkommen ausgebildet sein würde, ein billigeres Produkt zu liefern vermag, als die gewöhnliche Arbeitsweise unter Benutzung von elektrolytisch erzeugtem Chlorgas. Es darf nicht übersehen werden, dass im letzten Falle neben Chlorat und allerdings werthlosem Chlorcalcium oder Chlormagnesium noch eine entsprechende Menge von Natronhydrat abfällt, dessen Werth nicht ohne Einfluss auf die Preisgestaltung des Chlorats sein wird. Unter allen Umständen hängt jedoch die Frage nach der fabrikmässigen Gewinnung von Chlorat sehr eng mit der Frage nach einem chlor- und alkalibeständigen Diaphragma von geringem Widerstand zusammen und ist überhaupt nur unter der Voraussetzung, dass ein solches zur Verfügung steht, endgültig zu lösen.

Schliesslich bemerken wir noch, dass wir auch Versuche zur Gewinnung von Natriumchlorat auf elektrolytischem Wege angestellt haben und dabei unter gleichen Bedingungen äpuivalente Mengen dieses Körpers erhalten haben."

Häussermann und Naschold arbeiteten in zweizelligen Zersetzungsapparaten mit Diaphragma. Oettel wies später nach, dass für die Chlorat-Fabrikation Diaphragmen überflüssig seien. Er beschrieb seine Versuche eingehend in der Z. f. Elektrot. und Elektrochemie (1894, Heft 11 und 15).

Während sich bei der Elektrolyse neutraler Lösungen stets viel Hypochlorit bildet, welches sich theilweise in der Endlauge vorfindet, theilweise aber auch kontinuirlich vom Strom reduzirt wird, verläuft in alkalischer Flüssigkeit die Reaktion vorwiegend so, dass Chlorat entsteht. Das Hypochlorit verschwindet zwar nicht vollständig, wie die Prüfung der Endlaugen sowie auch die Reduktionsverluste ergeben, aber seine Menge tritt so zurück, dass es neben dem gleichzeitig entstandenen Chlorat fast völlig verschwindet. Ferner zeigt es sich, dass mit dieser Chloratbildung in alkalischer Lösung eine sehr lebhafte Wasserzersetzung, also Sauerstoffentwicklung, einhergeht, bedeutend grösser, als sie je in neutraler Lösung unter sonst gleichen Umständen beobachtet wurde. Diese gleichzeitige Wasserzersetzung scheint eine mit der direkten Chloratbildung innig zusammenhängende Erscheinung zu sein: mit abnehmender Wasserzersetzung steigt die Menge des Hypochlorits, mit zunehmender Wasserzersetzung steigt die Menge des Chlorats. Obgleich aller Wahrscheinlichkeit nach bei den vorstehenden Versuchen die höchste überhaupt zu erzielende Ausbeute noch nicht erreicht wurde, so scheint es doch für eine einigermassen glatte Bildung von $KClO_3$ nöthig zu sein, dass mindestens 30% des angewandten Stromes Wasserzersetzung bewirken muss; die höchste Ausbeute würde somit 70% betragen.

Von maassgebendem Einfluss auf die Vertheilung des Stromes und damit auf den Verlauf der Reaktionen sind die drei Faktoren: Alkalität, Temperatur und Stromdichte.

Erhöhung der Alkalität und der Temperatur begünstigen zwar die Wasserzersetzung; die Hypochloritbildung aber, und damit die Reduktionsverluste, vermindern sich entsprechend, während die Chloratausbeute sich erhöht.

Der Einfluss der Stromdichte ist von den übrigen Versuchsbedingungen abhängig, wie überhaupt Alkalität, Temperatur und Stromdichte in einem derartigen Zusammenhange zu einander stehen, dass, wenn zwei derselben festgelegt sind, durch zweckmässige Wahl des dritten stets annähernd eine gleich günstige Chloratbildung erzielt werden kann. Soll z. B. in der Kälte mit hoher Stromdichte gearbeitet werden, so muss man die Lauge stark alkalisch machen, soll andrerseits eine heisse schwach alkalische Lauge benutzt werden, so wird man die Stromdichte an der Anode wesentlich niedriger bemessen können. Im Allgemeinen gilt die Regel, dass die Verringerung der Anoden-Stromdichte eine Steigerung der Wasserzersetzung, also Vermehrung der Chloratbildung zur Folge hat,

während eine geringe Kathoden-Stromdichte die Hypochloritbildung begünstigt und damit Veranlassung zu beträchtlichen Reduktionsverlusten giebt.

Die Bildung des chlorsauren Natriums erfolgt im Grossen und Ganzen genau so wie die des Kaliumsalzes. Abweichungen zeigen sich in zwei Punkten: einmal wirkt die Gegenwart des NaOH in höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge KOH; dann aber auch steigt fortwährend der Wasserzersetzung bewirkende Antheil des Stromes, weil das gebildete Chlorat sich nicht ausscheidet, sondern, seiner Anhäufung entsprechend, in steigendem Maasse an der Stromleitung mit theilnimmt. Ein wesentlich anderes Bild zeigt sich bei der Darstellung des chlorsauren Calciums, wo Stromausbeuten bis zu 87 % beobachtet wurden. Hierüber sowie über die entsprechenden Vorgänge beim Strontium, Baryum und Magnesium werden weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt.

Ein sehr bezeichnendes Bild für das Interesse, welches jetzt der Entwicklung der Alkali- und Chlor-Industrie entgegengebracht wird, springt uns aus der Patentliteratur in die Augen. Auf Arbeitsmethoden, Apparate und Apparattheile zur Elektrolyse von Alkalichloriden sind in England, den Vereinigten Staaten und Deutschland im Jahre 1894 nicht weniger als etwa 80 Patente ertheilt worden. Die Zahl der Patentanmeldungen in diesen drei Ländern, dieselbenGegenstände betreffend, liegt in der Nähe von 200.

Zu denjenigen Vebesserungsvorschlägen, welche sich hauptsächlich auf die

Elektroden- und Diaphragmensubstanz und deren Anordnung

beziehen, gehören die folgenden:

Die Apparate von Hargreaves und Bird lassen sich dadurch charakterisiren, dass sich der Elektrolyt thatsächlich nur im Anodenraum befindet. An das Diaphragma, welches den Boden oder die Seitenwandungen dieses Raumes bildet, legt sich die aus Drahtgewebe bestehende Kathode unmittelbar an. Die das Diaphragma durchdringenden Theile des Elektrolyten und die an der Kathode abgeschiedenen Hydrate werden entweder nur durch Wasserdampf oder zerstäubtes Wasser abgespült, können aber auch gleichzeitig durch Einleiten feuchter Kohlensäure in Karbonate übergeführt werden.

In dem durch nachstehende Figuren dargestellten Apparate bezeichnen die Buchstaben: *AC* eine zweitheilige Zelle; *D* das

poröse Diaphragma; *E* die aus feinem Drahtgewebe bestehende Kathode; *F*, F^1, F^2, F^3 die Kohle-Anoden; *G* die Salzlösung;

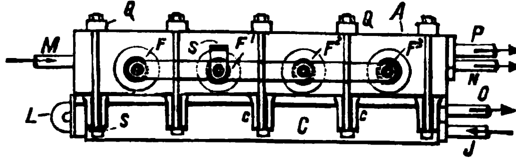


Fig. 104.

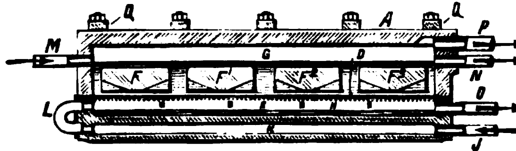


Fig. 105.

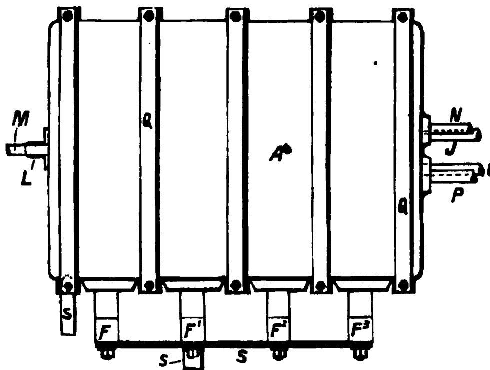


Fig. 106.

H den von Wasserdampf oder Wasserstaub bespülten Kathodenraum; *J* Zuleitungsrohr für Wasserdampf u. s. w.; *K* ein vom Dampfe durchstrichener Raum (zur Erwärmung der Laugen in *H*); *L* Verbindungsrohr zwischen *K* und *H*; *O* Abflussrohr für die in *H* sich sammelnden Laugen; *M* Zuflussrohr; *N* Ueberlaufrohr für den Elektrolyten; *P* Abzugrohr für an der Anode auftretende Gase; *Q* Leisten; *R* Bolzen zum Zusammenhalten der Zellentheile, von

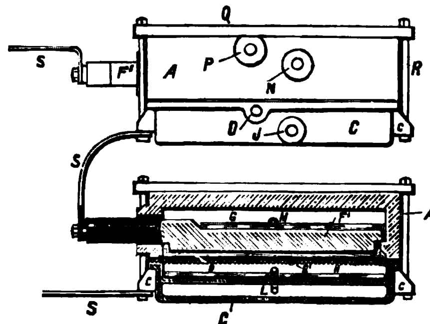


Fig. 107.

denen *A* aus Steinzeug oder ähnlichem Materiale, *C* aus Gusseisen (mit gabelnden Ansätzen *c* zum Festhalten der Bolzenköpfe); *S* Stromleitungen.

Wenn die Zelle senkrecht getheilt ist, so wird das Diaphragma zweckmässig von oben nach unten an Dicke zu- oder an Porosität abnehmen, damit die Durchlässigkeit im richtigen Verhältnisse zum hydrostatischen Drucke stehe.

Die englischen Patente Nr. 14130, 14131 und 18173 von 1893 beziehen sich auf Apparate gleichen Prinzipes, wie das eben beschriebene des D. R.-P. Nr. 76074 vom 29. September 1893. Bei dem durch das Engl. P. Nr. 18173 geschützten Apparate liegt der Unterschied von den übrigen nur darin, dass die gleichen Diaphragmen, an deren Aussenseite die Drahtnetz-Kathoden liegen, vertikal in einem grösseren Gefässe angeordnet sind. Der Elektrolyt fliesst, wie bei dem vorigen Apparate, nur durch die Anodenzellen, während das durch die Diaphragmen diffundirende Aetznatron in den sonst flüssigkeitsleeren Kathodenräumen durch Dampf oder an den Kathoden hinabrieselndes Wasser abgespült wird.

Die Engl. P. Nr. 18039 von 1892 und 5198 von 1893 beziehen sich auf die Herstellung der für jene Apparate nöthigen Diaphragmen. Diese werden dadurch erhalten, dass man in ein Gemisch von gelöschtem Kalk und Wasserglaslösung eine fasrige Substanz, z. B. Asbest einrührt, um mit diesem Mörtel Drahtgazekörper zu bekleiden. An Stelle von Kalk sollen auch andere Erdalkalioxyde verwendbar sein.

Der Kernpunkt der Verbesserungsvorschläge von Craney besteht darin, dass die Anoden und elektrolytisch durchlässigen Diaphragmen nicht aus zusammenhängenden Stäben, Platten oder sonstigen Körpern, sondern aus locker in geeignete Apparattheile eingeschichteten Massen wie Kohle bezw. Sand u. dgl. bestehen.

Nach seinem D. R.-P. Nr. 73637 vom 28. Dezember 1892 werden die den einzelnen nebeneinander geschalteten elektrolytischen Zersetzungszellen zuströmenden Elektrizitätsmengen in der Weise geregelt werden, dass dem Salzgehalt des die einzelnen Zellen ununterbrochen durchfliessenden Elektrolyten entsprechende Widerstände in die Stromzuleitung für die einzelnen Zellen eingeschaltet werden.

Ein zu diesem Zwecke vorgeschlagener Apparat ist in Fig. 108 in Ansicht von oben, in Fig. 109 im Vertikallängsschnitt durch die Kathodenräume, in Fig. 110 im Vertikalquerschnitt dargestellt. Fig. 111 giebt die Ansicht eines Widerstandes.

Wie ersichtlich, ist *A* ein vollkommen geschlossenes Gefäss mit Deckel B^2, das durch eine Scheidewand B^4 in den Anodenraum *B*

und die Kathodenräume B^1 getheilt ist, von welchen jeder mit geeigneten Anoden bezw. Kathoden versehen ist, die durch Leitungsdrähte CC^1 nebeneinander in die Hauptleitung DD^1 der Dynamomaschine geschaltet sind und durch einen porösen Körper E (Sand, Kies, Asbest oder anderes geeignetes Material), der sich am Boden des Behälters A befindet, in elektrolytischem Sinne miteinander in

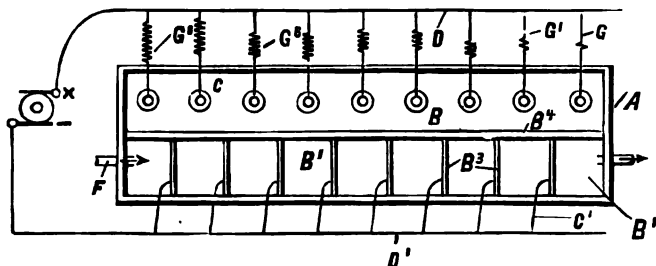


Fig. 108.

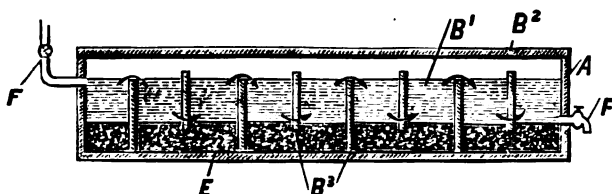


Fig. 109.

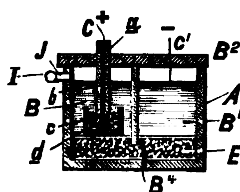


Fig. 110.

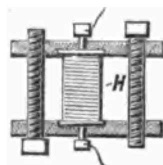


Fig. 111.

Verbindung stehen. Die Anode kann irgend eine passende Konstruktion haben; vortheilhaft wird sie in der in der Zeichnung dargestellten Weise ausgeführt, wobei *a* ein röhrenförmiger und einen Kohlenkörper enthaltender Träger ist, mit dem der Poldraht des Stromkreises verbunden ist, während das untere Ende der Röhre in einen Napf *c* hineinragt, der ebenfalls mit Kohle *d* gefüllt ist, deren Oberfläche mit der Flüssigkeit in der Zelle in Berührung steht.

Die Kathodenräume B^1, welche die Kathoden B^3 enthalten, sind in irgend einer Weise nebeneinander geschaltet, vortheilhaft in

der Art, dass die Kathoden gleichzeitig als Zwischenwände der einzelnen Zellen dienen und die Lösung abwechselnd über und unter der Scheidewand hinweg von einer Zelle zur anderen fliesst. Die Lösung wird mittels eines durch Ventil regelbaren Zuleitungsrohres *F* eingeleitet und nach der Zerlegung durch das absperrbare Ausflussrohr F^1 abgeleitet, so dass ein beständiger Flüssigkeitsstrom in allen Zellen von einem Ende zum anderen erreicht wird.

Der Erfindung gemäss werden nun in die einzelnen Zweigleitungen *C* die stufenweise stärker werdenden Widerstände $G\ G^1\ G^2\ G^3$ u. s. w. eingeschaltet. Diese Widerstände sind so bemessen, dass sie die bezüglichen, durch die Zellen unter gewöhnlichen Verhältnissen hervorgerufenen Widerstände ungefähr ausgleichen. Es wird demnach der grösste Widerstand an der ersten Zelle der Reihe angebracht und stufenweise geringer werdende Widerstände an den folgenden Zellen, während die letzte Zelle den geringsten Widerstand erhält.

Das in Figur 110 ersichtliche Rohr *I* ist mit dem Behälter durch ein Zweigrohr *J* verbunden und dient als Auslass für das in dem Anodenraum sich entwickelnde Chlorgas.

Selbstverständlich ist man nicht auf eine besondere Art von Widerständen beschränkt, sondern kann jede bisher gebräuchliche Konstruktion derselben anwenden, vortheilhaft solche mit beweglichen Kontakten, um sie für jeden Widerstand einstellen zu können. Ein für diesen Zweck geeigneter einfacher Widerstand ist in Figur 111 dargestellt und besteht aus einer Anzahl zusammengeklemmter Kohlenplatten *H*, deren Anzahl leicht geändert werden kann und durch Veränderung der mittels der Klemmschrauben ausgeübten Druckkraft eine Einstellung innerhalb geeigneter Grenzen zulässt. Natürlicherweise kann die Einrichtung und Anbringung des Widerstandes verschiedenartig getroffen werden.

Diese Apparatkonstruktion ist nach dem D. R.-Pat. Nr. 78539

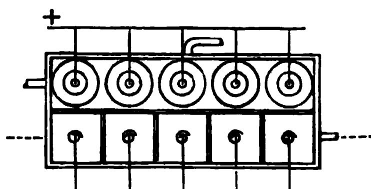


Fig. 112.


Fig. 113.

vom 9. Mai 1893 dahin abgeändert, dass keine der dort vorgesehenen Scheidewände für die einzelnen Zellen ganz bis auf den Boden reicht.

Ein Vergleich vorstehender Figuren 112 und 113 mit Figuren 108 und 109 auf S. 207 wird sofort die Aenderung erklären.

Eine weitergehende Vereinfachung ist durch die Figuren 114,

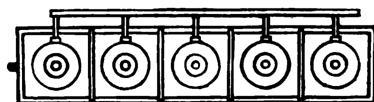


Fig. 114.

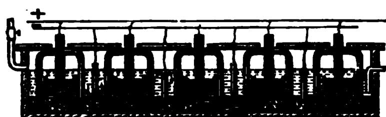


Fig. 115.

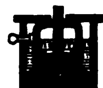


Fig. 116.

115 und 116 dargestellt. In dieser Konstruktion dienen die Kathoden als Wände zur Regelung des Flüssigkeitslaufes.

Den Gegenstand von Craneys Engl. Patente Nr. 9761 von 1894 bildet ein Apparat, welcher einen grösseren eisernen Behälter als Kathodenraum aufweist, durch dessen Deckel eine Anzahl kleinerer Anodenzellen eingehängt sind. Letztere sind folgendermassen konstruirt. Eine cylindrische, aus Kohlenstoff bestehende Anode *a*, eingeschlossen in einen durchlochten röhrenförmigen Behälter *b*, wird in ein grösseres cylindrisches Gefäss *c* eingesetzt. Letzteres ist ebenfalls durchlocht. Das Anodenrohr ragt aus einer Deckelöffnung *d* desselben hervor. Um das Gefäss *c* schliesst sich zunächst eine als Diaphragma dienende Hülle *g* aus Asbest oder ähnlichem Materiale, welche von einem als Kathode dienenden Drahtnetzmantel *h* eingeschlossen wird. Das Ganze wird nun in einen aus Eisenstäben und einem Ringe *j* gebildeten Käfig *h'* und mit diesem in den Deckel des Kathodenbehälters eingehängt.



Fig. 117.

In die ringförmige Anodenkammer zwischen den Rohren *b* und *c* wird der Elektrolyt durch das Rohr *l* am Boden eingeführt. Das Rohr *e* dient als Auslass für die ausgenutzte Anodenflüssigkeit und etwa sich entwickelnde Gase. Ein Klemmring *m* soll zum festen Anpressen des Diaphragmas an das Rohr *c* dienen, um hier besonders den Austritt von Gasen zu verhüten.

Als Hauptvortheil dieser Konstruktion wird die Möglichkeit genannt, fehlerhaft gewordene Anodenzellen ohne Betriebsstörung entfernen und durch frische ersetzen zu können.

In einem zweiten Patente (Nr. 9949 von 1894) wird eine andere Form von Anodenzelle beschrieben. Als Halter für dieselbe dient ein auf Eisenstäben *H'* ruhendes Drahtnetz *H*, das gleichzeitig die Kathode bildet. Die Eisenstäbe werden durch Schraubenbogen *b* am

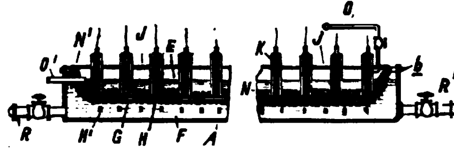


Fig. 118.

Rande des Zersetzungsgefässes *A* gehalten, so dass dasselbe damit in einen Kathodenraum *F* und einen Anodenraum *E* geschieden wird. Die eigentliche Scheidewand zwischen beiden Räumen bildet das auf dem Drahtnetze *H* ruhende Diaphragma *G* aus porösem Materiale. Als Anode dienen Stücke von Retortengraphit, mit denen das ganze Diaphragma belegt ist. Der Strom wird denselben durch mit der Stromquelle verbundene, in Thonröhren gefüllte Graphitmassen *K* zugeführt, welche in grosser Zahl in den Deckel *J* eingelassen sind. Für die Flüssigkeitszu- und -ableitung sind im Kathodenraume die Rohre *R* und R^1, im Anodenraume die Rohre *O* und O^1 vorgesehen. Die Thonrohre der Anoden sind oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit kleinen Oeffnungen versehen, aus denen Chlor in den Anodenraum und dann durch Rohr O^1 entweichen kann.

Die übrigen Patente Craneys betreffen Einzelheiten der beschriebenen. Apparate.

Auch Roberts benutzt mit Kohleklein umgebene Kohlestäbe als Anoden. Dieselben werden entweder in feste poröse Zellen eigenartiger Konstruktion eingehängt oder es dient als Diaphragma eine Schicht desselben Salzes, welches in der Lösung elektrolysirt werden soll.

Im ersten Falle wird nach U. S. A. Pat. Nr. 522614 vom 10. Juli 1894 feinstes Anthracitkohlepulver oder anderes gleich feines, nichtleitendes Material mit einer alkalischen Wasserglaslösung zu einem steifen Brei angerührt. Dieser Brei wird in einem mit Drahtgaze umgebenen Kanevas-Sack derartig eingepresst, dass letzterer bis zu einer gewünschten Dicke damit ausgekleidet ist. In das so gebildete Gefäss wird die Anode eingesetzt: Kohlestäbe in leitendes Kohleklein in einen Sack eingepackt. Ausser Kohlestäben ist in diesen Sack auch ein zum Nachfüllen von Salz dienendes, siebartig durchlochtes, mit Deckel versehenes weites Rohr eingesetzt. Diese mit dicht-

schliessendem Deckel versehene Vorrichtung wird in ein mit Salzlösung gefülltes, als Kathode dienendes Gefäss eingehängt. Während der Elektrolyse wird das Wasserglas des Diaphragmas unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure zerlegt, so dass das Diaphragma dann aus Anthracit und Kieselsäure besteht.

Im zweiten Falle (U. S. A. P. Nr. 522615—522618 vom 10. Juli 1894) benutzt **Roberts** dreischenklige oder dreitheilige Apparate, in deren mittlere Abtheilung das Salz eingeschüttet wird, während in

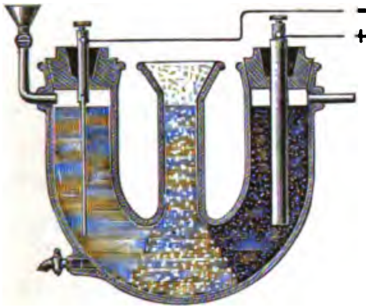


Fig. 119.

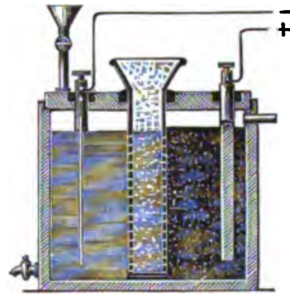


Fig. 120.

der einen Zelle die Kathode, in der andern die Anode angebracht ist. Letztere besteht aus Kohlestäben und Stücken. Als Elektrolyt dient eine Lösung des in die Mittelzelle beschickten Salzes.

In der Anordnung der Elektroden und Diaphragmen suchen folgende Erfinder Verbesserungen zu erzielen:

Die **Société Outhenin Chalandre Fils et Cie.** (Engl. Pat. Nr. 15906 von 1893) empfiehlt als Zersetzungsgefäss einen dichten

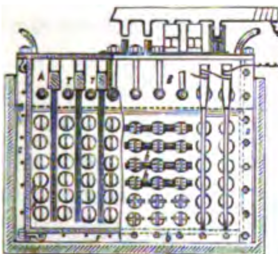


Fig. 121.

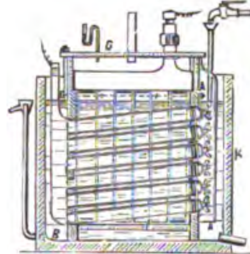


Fig. 122.

Bottich *K*, welcher etwas grösser ist als der darin einzusetzende Anoden- uud Kathodenbehälter. Der Anodenraum besteht aus zwei mit Oeffnungen versehenen Platten *A* und *B*. In Nuten dieser Plat-

ten sind die Seitenwandungen *C* und *D* und der Boden *F* eingelassen. Ein Deckel *G* schliesst den Anodenraum oben hermetisch. Je zwei der zahlreichen Oeffnungen in den Wandungen *A* und *B* liegen einander so gegenüber, dass ihre Verbindungsachsen eine schwache Neigung besitzen. In diese Oeffnungen werden röhren-

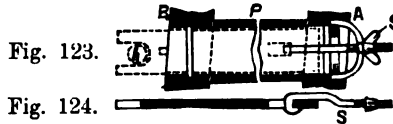


Fig. 123.
Fig. 124.

förmige Diaphragmen aus geeignetem Materiale eingelegt. Aus Kohle bestehende Anodenplatten hängen zwischen diesen Rohrreihen. Die in die Diaphragmenrohre eingefügten Kathoden bestehen aus Eisenblechen. Stäbe *h*, welche mit jenen und den Stromleitern verschroben werden, besorgen die Stromabführung von den Kathoden. Die Stromzuleitung zu den Anoden ist aus den Figuren 123 u. 124 ersichtlich. Dass schliesslich die Apparattheile mit den erforderlichen Zu- und Ableitungsrohren für Flüssigkeiten und Gaseversehen sind, ist wohl kaum einer besonderen Erwähnung werth. Die mit *T* bezeichneten Bolzen und Verschraubungen dienen zum Zusammenklammern der Wände des Anoden- und Kathodenbehälters.

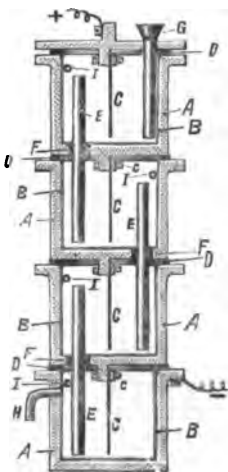


Fig. 125.

Hurter (Engl. Pat. Nr. 15396 von 1893) benutzt zur Kaliumchlorat-Fabrikation gusseiserne, als Kathoden dienende Zersetzungsgefässe *A*, welche innen mit einer aus Cement und Sand bestehenden porösen Ausfütterung *B* versehen sind. Die Ausfütterung wird dadurch porös gemacht, dass man der Cement-Sand-Mischung Salz zufügt und letzteres nach erfolgter Abbindung des Cementes auslaugt. Als Anoden dienen Platinbleche *C*. Die Gefässe werden in der aus der Figur ersichtlichen Art in Serie geschaltet. *D*, *D*, *D* sind Isolirringe. Durch *G* lässt man eine ätzkalihaltige Chlorkaliumlauge in das oberste Gefäss einfliessen. Die Verbindungsrohre *E*, *E*, *E* aus nichtleitendem Materiale führen die Flüssigkeit oben aus dem obersten Gefässe in die untersten Flüssigkeitsschichten des nächsten Gefässes, bis sie aus dem Ausflussrohre *H* des letzten austreten kann. *I*, *I*, *I*, *I* sind Gasaustrittsrohre. Durch Einlegen von Dampfheizrohren (?) oder durch die bei hoher Stromdichte er-

zeugte Wärme hält man die Flüssigkeit auf der zur Chloratbildung geeigneten Temperatur. (Platinelektroden werden nicht lange halten. Die Wasserstoffabfuhr wird durch die Cementbekleidung nicht unwesentlich erschwert werden.)

Der elektrolytische Apparat von Andreoli (D. R.-Pat. Nr. 75033 vom 20. Juni 1893 ab) bildet einen durch Diaphragmen in zahlreiche Zellen getheilten Trog. Die Zellen sind abwechselnd Anoden- und Kathodenräume, welche in entgegengesetzten Richtungen von Flüssigkeitsströmen (Salzlösungen, Aetzalkalilaugen etc.) durchflossen werden.

Von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist eine Reihe von Apparaten, in denen der Elektrolyt zwischen beiden Elektroden in den Apparat so eingeführt wird, dass ein gegen die Elektroden gerichteter Flüssigkeitsstrom entsteht. Es dient hier gewissermaassen

der Elektrolyt in Kombination mit durchlochten Platten und Rohren als Diaphragma.

Dieses Konstruktionsprinzig ist vertreten in den Apparaten der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning (D. R.-Pat. Nr. 73651), von Le Sueur (U. S. A. P. Nr. 518786), von Baily und Guthrie (Engl. Pat. Nr. 15610 von 1893), von Störmer (Engl. Pat. Nr. 13377 von 1894) und von Carmichael (U. S. A. P. Nr. 518710).

Die ersten vier Patentschriften betreffend können wir uns damit begnügen, eine einzige hier wiederzugeben; sie weichen nur wenig von einander ab. Nach dem Patente der Farbwerke Meister, Lucius & Brüning wird die zu elektrolysirende Flüssigkeit zwischen den Elektroden zugeführt, und zwar so, dass dieselbe sich in einer Ebene, welche mindestens so gross ist wie die Elektrodenfläche, nach rechts und links in zwei divergirende Ströme vertheilt und an den äusseren Seiten der Elektroden abgeführt wird. Die Flüssigkeit kann durch ein Rohrsystem jeder Elektrode besonders zugeführt werden und zwar so, dass die Theilung in die zwei Ströme erst beim Austritt aus dem gemeinsamen Rohr in den Raum zwischen den Elektroden erfolgt, oder gleich von vornherein durch zwei geschiedene Rohrsysteme. Letztere Einrichtung empfiehlt sich, falls die abgeleiteten Flüssigkeiten ohne vorherige Abscheidung der Trennungsprodukte nochmals in die Elektrodenkammer eingeführt werden sollen. In beiden Fällen entstehen in gleicher Weise zwei getrennte Flüssigkeitsströme, welche sich von einander weg auf die Elektroden zu bewegen.

Fig. 126 zeigt beispielsweise eine solche Einrichtung. Bei derselben fliesst die Flüssigkeit aus einem hochstehenden Reservoir — also mit Druck — vermittelst zwischen den Elektroden senkrecht übereinander angeordneter Röhrchen $r_1\, r_2\, r_3 \ldots r_n$, welche auf ihrer ganzen Länge oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen

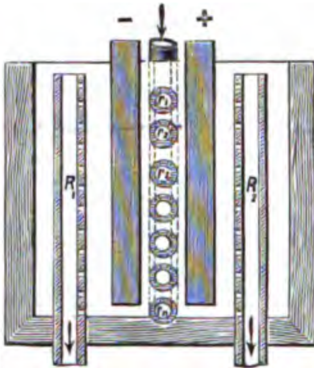


Fig. 126.

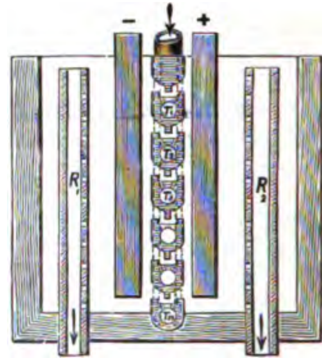


Fig. 127.

versehen sind, in die Zersetzungszelle. Die Abführung der Flüssigkeit erfolgt vermittelst zweier an den äusseren Seiten der Elektroden senkrecht angeordneter Rohre R_1 und R_2, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind. Die wegfliessenden Flüssigkeiten laufen in zwei Reservoire, aus welchen dieselben in das hochstehende Reservoir geschafft werden und wobei dieselben in den unteren Reservoiren auf ihre ursprüngliche Konzentration gebracht werden.

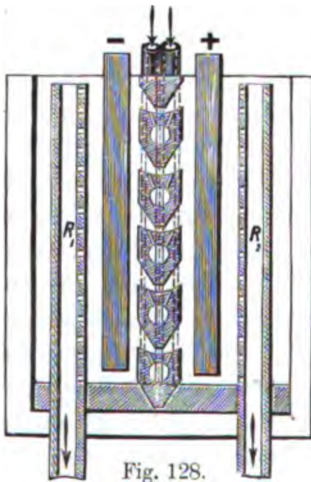


Fig. 128.

Fig. 127 zeigt eine Einrichtung, bei welcher die gesättigte Flüssigkeit vermittelst ausgehöhlter Tröge $T_1\, T_2\, T_3 \ldots T_n$, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind, zugeführt wird. Bei letzterer Einrichtung kann die Zuführung der gesättigten Flüssigkeit auch periodisch erfolgen.

Fig. 128 zeigt eine Einrichtung, bei welcher die Flüssigkeit von vornherein in zwei getrennten Rohrsystemen zugeleitet wird.

Die übereinander angeordneten Röhrchen etc., aus welchen die Flüssigkeit divergirend in den Zersetzungsraum eintritt, werden be-

hufs Scheidung der Kathoden- von der Anodenkammer passend möglichst dicht aneinander angeordnet, soweit dies ohne erhebliche Erhöhung des Widerstandes geschehen kann; auch ist eine Ausfüllung der Zwischenräume zwischen den Röhrchen durch osmotische Schichten etc. unter Umständen zweckmässig.

Für die technische Ausführung empfiehlt es sich, die zu elektrolysirende Flüssigkeit ein System von übereinander stufenweise angeordneten Zersetzungskammern passiren zu lassen.

Wesentlich anders wird das Prinzip dieser Klasse von Apparaten durch Carmichael zur Ausführung gebracht.

Unsere Abbildung zeigt ein Zersetzungsgefäss von rechteckigem Grundriss. Dasselbe besteht aus einem Doppelkasten, von welchem der obere mit *U*, der untere mit *L* bezeichnet ist. Beide Abtheilungen sind durch ein muldenförmig nach der Mitte zu eingebogenes Diaphragma aus mit Cement oder ähnlichen hydraulischen Mörteln

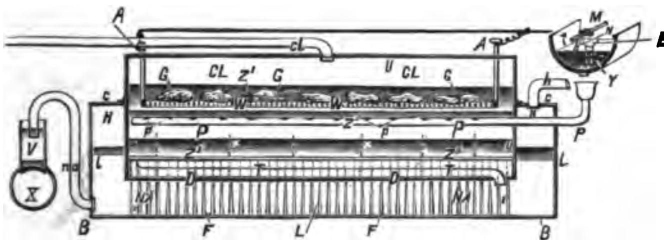


Fig. 129.

überzogenem Faserstoffe oder Gewebe (Asbest) von einander getrennt. Der obere Kasten enthält die Anode, in diesem Falle aus groben Stücken Retortengraphit *G* bestehend. Die Stromzuleitung besorgen Platindrähte *W*, welche die Graphitbrocken tragen und bei *A* an die Hauptleitung angeschlossen sind. Als Material des Anodenkastens *U* wird Glas, Steinzeug, Schiefer u. dgl. angegeben. Der untere eiserne Kasten *L*, und besonders dessen gewellter oder mit Rippen *F* besetzter Boden *B* dient als Kathode. Die Bodenrippen bilden das Lager für Diaphragma und Anodenkasten. Letzterer wird ausserdem noch seitlich durch die Stützen *x* in seiner Stellung gehalten. *K* bezeichnet eine Verbindungsschraube für die Stromleitung.

Der Anodenkasten *U* hängt vermittelst eines Flansches in dem Deckel *c* des etwas weiteren Kathodenkastens *L*, so dass durch die Seitenwände *u* und *l* und den Deckel *c* während des Betriebes unten durch Flüssigkeit geschlossene Kammern *H* gebildet werden. — Die übrigen Apparattheile werden noch bei der Beschreibung der Arbeitsweise Erwähnung finden.

Als Elektrolyt dient eine starke Kochsalzlösung, welche bis zu einer Höhe von einigen Centimetern über den Anoden im Apparate gehalten wird. Bei Beginn der Elektrolyse wird an der Anode Chlor entwickelt, welches sich in dem Raume *CL* des Kastens *U* sammelt und durch das Rohr *cl* abgeleitet wird. Ein Theil des Chlors bleibt stets in der Flüssigkeit gelöst. Im Kathodenraume *L* bildet sich Natriumoxydhydrat und Wasserstoff. Letzterer sammelt sich in den Kammern *H*, von wo aus er durch Rohrleitungen *h* abgeführt wird.

Mit der Anreicherung der Lösung im Kathodenraume an Aetznatron vermehrt sich auch die Neigung einer Diffusion dieses Hydrates durch das Diaphragma hindurch in den Anodenraum, während Chlor kaum in merklicher Weise nach unten zu gehen bestrebt ist. Nach kurzer Betriebsdauer werden sich daher mehrere in ihrer chemischen Zusammensetzung und Dichtigkeit von einander ver-

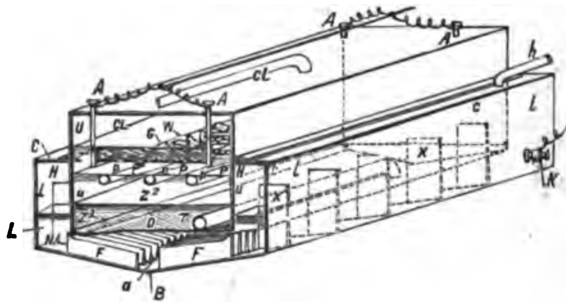


Fig. 130.

schiedene Schichten in der Flüssigkeit gebildet haben. Die oberste Schicht Z^1 unmittelbar über der Anode mag als Chlorzone bezeichnet werden; sie besteht aus einer mit Chlor gesättigten Salzlösung. Die nächste Schicht unter dieser, Z^2, ist eine von Aetznatron noch freie Salzlösung. Eine noch tiefer liegende Schicht Z^3 enthält eine durch diffundirtes Aetznatron verunreinigte Salzlösung, während die unterhalb des Diaphragmas befindliche Schicht *NA* aus einer konzentrirten Aetznatronlösung besteht. Die Arbeitsweise läuft nun darauf hinaus, diese Schichten möglichst zu erhalten. Zu diesem Zwecke wird durch das in die Zone Z^2 verlegte Rohr *P* mit Oeffnungen *p* in demselben Maasse, wie die Elektrolyse fortschreitet, Salzlösung zugeführt. Die Salzlösung wieder gelangt durch ein Gerinne *Y* zu der Apparatreihe. Durch ein an einer drehbaren Welle *M* befindliches Schöpfrohr *N* wird die erforderliche Menge

Lösung durch das Trichterrohr *E* im Boden des Gerinnes dem Rohre *P* zugeführt. Die Flüssigkeitszonen Z^3 und *NA* sind durch ein Rohr *T*, welches durch das Diaphragma hindurchgeführt ist, mit einander verbunden. Man sieht aus dieser Anordnung, dass das Diaphragma hauptsächlich den Zweck hat, den Wasserstoff seitlich abzulenken. An dem der Mündung des Rohres *T* in *L* entgegengesetzten Ende des Apparates ist das Ablaufrohr *na* für die Aetznatronlösung. Dieselbe wird von jedem Apparate in einen Stutzen *V* der Rohrleitung *X* abgeliefert. Aus der in den Skizzen dargestellten Verschiedenheit in den Höhen der Flüssigkeitsschichten beider Apparattheile ist ersichtlich, dass der Wasserstoff aus *h* unter einem gewissen Drucke entlassen werden muss, um die nicht unwesentliche Bedingung zu erfüllen, die Flüssigkeit in *U* höher zu halten als in *L*.

Elektrolyse von Salzlösungen unter Vermittelung flüssiger Metalle.

Seitdem im Jahre 1891 Sinding-Larsen Quecksilber in der Weise für die Aetznatron-Fabrikation in Vorschlag brachte, dass eine Quecksilberschicht Anoden- und Kathodenraum von einander absperrte, ist dieses Prinzip wiederholt für Apparatkonstruktionen benutzt worden. Seinen damaligen Apparat hat Sinding-Larsen

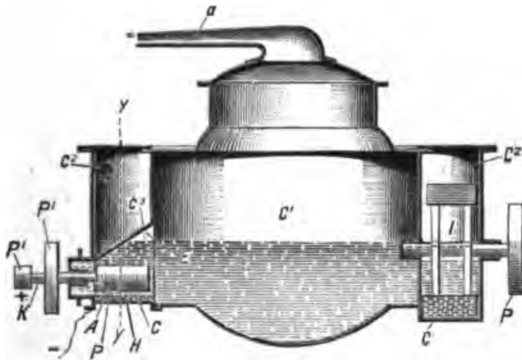


Fig. 131.

mehrfach verändert. So wird nach dem U. S. A. P. Nr. 525555 vom 4. September 1894 der eigentliche Elektrolysenraum durch den ringförmigen Behälter C^2 gebildet. Am Boden desselben wird das als Kathode dienende Quecksilber *C* durch das Schaufelrad *I* in kreisender Bewegung gehalten, so dass es auch unter den nicht ganz bis auf den Boden reichenden Wänden *EE* der als Anodenraum

dienenden Nische C^3 und somit unter der Anode hindurchfliesst. Die Anode A ist drehbar angeordnet, um ein Anhaften von Chlor u. dgl. möglichst auszuschliessen. Um das Quecksilber an die Elektrizitätsleitung] anzuschliessen, ist unter der Anode in den Boden des sonst aus nichtleitendem Material konstruirten Gefässes eine Metallplatte H eingelassen. Der Innenraum C^1 und die Nische C^3 sind mit Salzlösung gefüllt, der ringförmige Raum C^2 enthält Wasser. Damit nun bei der drehenden Bewegung der Anode keine Salzlösung unter den Wänden EE hindurch in den Raum C^2 übertreten kann, sind die unteren Ränder dieser Wände mit einem Metall p belegt, an welchem Quecksilber anhaftet.

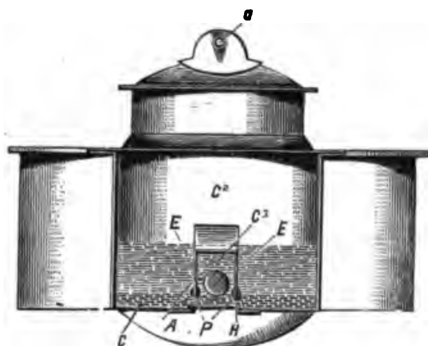


Fig. 132.

Das Rad I und die Anode erhalten während der Elektrolyse durch die Riemenscheiben P und P^1 ihren Antrieb. Auf der Welle K ist auch eine kleinere Scheibe p_1 befestigt, auf welcher eine mit der Stromleitung verbundene Bürste schleift und so Verbindung mit der Anode herstellt. Das Rohr a leitet das Chlor ab.

Die neueste Entwickelungsform für Vorrichtungen zur Elektrolyse von Salzen nach dem System Sinding-Larsen ist in nachstehenden vier Figuren abgebildet:

Der oberflächlich amalgamirte Blechcylinder A wird von der mit Riemenscheibe versehenen Welle B getragen, indem derselbe mittelst einer Scheibe C und einem als Flantsch ausgebildeten Stabe D mit der Welle verbunden ist. Die Welle B ist in der Hinterwand eines mit Fuss F versehenen Gehäuses E gelagert. Dieses Gehäuse kann aus beliebigem Material hergestellt sein und dient als Behälter für die Reaktionsflüssigkeit, beispielsweise Wasser.

Die Vorderwand des Gehäuses trägt ein als Behälter für die betreffende Salzlösung (z. B. Kochsalz) dienendes Gefäss G, welches aus isolirendem Material hergestellt ist und aus einem cylindrischen, in den rotirenden Blechcylinder hineinragenden, denselben ungefähr ausfüllenden Theil G' und einem Aufsatz G'' besteht, der ausserhalb des Flantsches H hervorragt und mit Einfüllöffnung L und Gasablassöffnung M, sowie mit Salzbehälter O versehen ist.

An der unteren Seite dieses inneren Gefässes befindet sich eine Oeffnung *I*, die von einem nach unten gerichteten Rand *J* umgeben ist. Das äussere Gefäss oder Gehäuse *E* hat einen etwas erhöhten Boden, wodurch ein Becken *K* für das Quecksilber *Q* gebildet wird, in welches der Rand *J* hineinreicht und durch welches der Blechcylinder in geringem Abstande oberhalb des Bodens hindurchpassirt. Die Anoden *P* sind in der Vorderwand des Gefässes *G* oberhalb der Oeffnung *I* gelagert, während der negative Pol durch eine in das Quecksilber von hinten hineinragende Metallstange *N* gebildet wird.

Der Apparat arbeitet, vorausgesetzt, dass es sich um die Elektrolyse von Kochsalz behufs Gewinnung von Chlor und Aetznatron handelt, wie folgt:

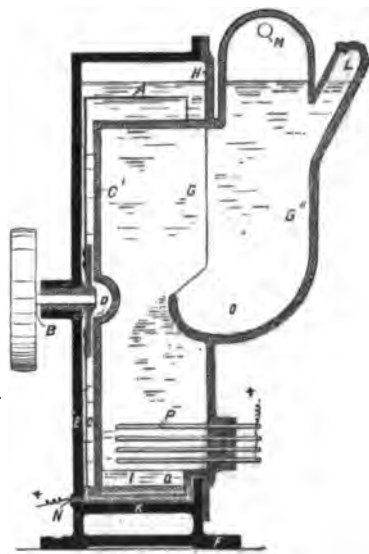


Fig. 133.

Es wird Quecksilber in das Becken *K*, sowie Kochsalz in die Wanne *O* eingebracht, wonach das Gehäuse *E* mit Wasser und das innere Gefäss *G* mit Kochsalzlösung angefüllt wird, derart, dass der Blechcylinder *A* von Wasser bedeckt ist. Der letztere wird nun in Umdrehung gesetzt und der Strom geschlossen, Durch den Strom wird das Quecksilber Natrium aus der Kochsalzlösung aufnehmen, das Natriumamalgam wird an der rotirenden Blechtrommel haften und durch deren Umdrehung mit dem Wasser im Gehäuse *E* in Berührung gebracht, welches allmählich das Natrium oxydiren und Aetznatron bilden muss, während das Quecksilber wieder nach dem Becken zurückzufliessen gezwungen wird.

Um die einzelnen Quecksilberpartikel der Kathode mittelst der rotirenden Trommel umeinander zu bewegen, kann die Trommelperipherie mit Durchbiegungen, wie in Fig. 135 angedeutet, versehen werden, die schaufelartig auf das Quecksilber wirken.

Auf den nach aussen gekehrten abgeschrägten Flächen des Randes *J*, welcher in das Quecksilber hineinragt, ist ein amalgamirter Metallbelag aufgebracht, welcher durch die Adhäsion an dem Quecksilber verhindern soll, dass Salzlösung von *G* nach *E* hindurchgelangt.

Fig. 136 zeigt in einem senkrechten Schnitt eine Einrichtung, wodurch ein selbstthätiges Entleeren von Lauge bewirkt wird, wenn diese eine gewisse Sättigung erreicht hat. Diese Einrichtung besteht aus einem Aräometer *R*, das in einem von dem Gehäuse *E* aus-

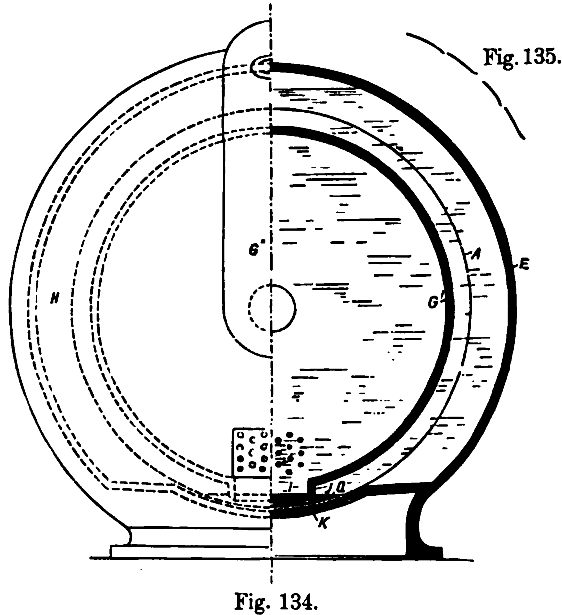


Fig. 134.

gehenden Rohre E^1 schwimmt. Das obere, durch eine Führung *S* gesteckte Ende des Aräometers stösst gegen den einen Arm eines

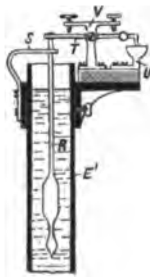


Fig. 135.

zweiarmigen Hebels *T*, dessen anderer Arm mit seiner nach unten gekehrten Spitze sich über einem Quecksilberkontakt *U* befindet. Von dem den Hebel tragenden Ständer *V* und dem Kontakt *U* gehen Drähte aus, die mit einer Stromquelle und einem Elektromagneten verbunden sind. Wenn die Lauge zu konzentrirt wird und das Aräometer infolgedessen steigt, wird der Hebel den elektrischen Stromkreis der erwähnten Drähte schliessen und der dadurch beeinflusste Elektromagnet das Ablassventil öffnen. Gleichzeitig bewirkt ein Schwimmerventil, dass frisches Wasser nachgefüllt wird.

Einem früheren Patente (Engl. Pat. Nr. 16046 von 1892) Castners liegt bereits der Gegenstand zu Grunde, Anoden- und Kathodenraum eines elektrolytischen Zersetzungsgefässes durch sich bewegendes Quecksilber derartig zu verbinden, dass der Strom nur durch das Quecksilber von der Anode zur Kathode gelangen kann. Die

jetzt vorliegenden Patentschriften (Engl. Pat. Nr. 10584 von 1893, D. R.-P. Nr. 77064 und U.S.A.P. Nr. 518135) geben lediglich einen Apparat an, durch welchen die für den Erfolg des Verfahrens selbstverständlich hochwichtige Zirkulation des Quecksilbers beschleunigt werden soll.

Nachstehende Figur zeigt ein dreizelliges elektrolytisches Zersetzungsgefäss *A*. Unter dem Boden sind an einer Seite kuglig abgerundete Zapfen oder Schneiden *B* angebracht. Letztere ruhen auf einer in das Fundament *D* eingelagerten Metallplatte *C*. Das andere Ende des Bodens ruht auf den excentrisch auf der Welle *E* angeordneten Scheiben *F*. Das ganze Gefäss steht zum Schutze des Bodens auf einer Metallplatte. Bei einer Quecksilberhöhe von 3 mm auf dem Boden der Gefässe soll das auf den Excentern lagernde Apparatende um 3 mm über und 3 mm unter die wagerechte Lage geschaukelt werden. Ueber die Geschwindigkeit der Bewegung enthält die Patentschrift keine positive Angaben.

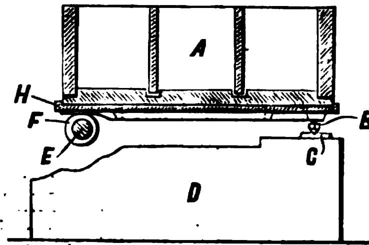


Fig. 137.

Da auch der Anordnung der Elektroden mit keinem Worte gedacht ist, müssen wir annehmen, dass in diesem Punkte der im Engl. Pat. Nr. 16046 von 1892 beschriebene Apparat keine Aenderung erfahren hat. Der mittlere Raum würde demnach die in Wasser eintauchenden eisernen Kathodenbleche enthalten, denen gegenüber die Quecksilberschicht am Boden derselben Abtheilung als Anode fungirt. Die am Boden der äusseren Abtheilungen befindlichen Quecksilberschichten, welche mit der erstgenannten in Verbindung stehen, bilden dann die Kathoden gegenüber den in Salzlösungen eintauchenden Kohleanoden. Letztere waren zur besseren Ausnutzung der Oberfläche durch die Seitenwände des Gefässes in horizontaler Richtung eingeführt.

Ueber die Resultate einer Versuchsanlage auf den Werken der Aluminium Company zu London berichtet Castner im Engineering and Mining Journal und in Engineering Folgendes. Aus 30 Zellen Castner'schen Systems erhält man täglich 540 kg reines Aetznatron und 450 kg Chlor bei einem Kraftaufwande von 110 indizirten P. S. Jede Zelle (1800 × 900 × 150 mm) zerlegt bei einer Stromspannung von 4 Volt und einer Stromstärke von 550 Ampère täglich 25,5 kg

Salz und liefert in derselben Zeit etwa 18 kg reines Aetznatron und 15 kg Chlor.

Nach Castner's Rechnung wird:

Salz zerlegt per Ampère-Stunde	1,92 g
„ „ „ Watt- „	0,48 „
„ „ „ ind. P. S. „	295,— „
Aetznatron erzeugt per ind. P. S.-Stunde	209,— „
Chlor „ „ „ „ „	183,— „
Salz zerlegt per 24 ind. P. S.-Stunden	7,1 kg
Aetznatron erzeugt per 24 ind. P. S.-Stunden . .	5,0 „
Chlor „ „ 24 „ „ „ . .	4,4 „

Es wird also ein Nutzeffekt von 88—90 % erzielt. Hypochlorite werden nicht gebildet. Die Anoden nutzen sich wenig ab. Die aus den Kathodenräumen kommende Lauge enthält 20 % Aetznatron und liefert beim Eindampfen ein Aetznatron von 99,5 %. Das Chlor besitzt eine Reinheit von 95—97 %. Der Abhandlung sind einige von Photographien übertragene Abbildungen beigegeben, welche jedoch weniger zeigen, als aus Patentbeschreibungen und Abbildungen schon bekannt ist.

Auch Kellner (Engl. P. Nr. 13722 von 1893) elektrolysirt zum Zwecke der Gewinnung von Natrium- und Ammoniumoxydhydraten eine wässrige Kochsalzlösung mit Quecksilber als Kathode, selbstverständlich unter Verwerthung des gleichzeitig auftretenden Chlores. Das erhaltene Natriumamalgam wird als Elektrode in einer Lösung von Natronsalpeter benutzt, in welche man eine zweite Elektrode eintaucht, um so die bei der Umsetzung zwischen Natrium und Natronsalpeter in Ammonium- und Natriumhydrat frei werdende Energie als Elektrizität gewinnen und verwerthen zu können.

Nachdem Vautin auch anfänglich mit Quecksilber gearbeitet hatte (Engl. P. Nr. 2267 von 1893, D. R.-P. Nr. 73304 und U. S. A. Pat. Nr. 513661), ging er später zu geschmolzenem Blei über. Er arbeitet nach neueren Berichten in Industries and Iron und im Journal of the Society of Chemical Industry in der Weise, dass er geschmolzene Alkalichloride durch Elektrolyse mit Blei als Kathode zerlegt und die entstandene Bleialkalilegirung mit Wasser in Alkalihydrate überführt oder sie da benutzt, wo das theuerere reine Alkalimetall am Platze sein würde, wie z. B. bei der Fabrikation von Cyankalium u. s. w. Vautin glaubt mit der Benutzung von Blei als Anode die Schwierigkeiten bei der Natriumfabrikation überwunden zu haben.

Unseres Wissens ist er nicht der erste, der das glaubt bezw. glaubte. Dieser Theil des Verfahrens ist schon mehrfach erfunden worden. Auch der zweite Theil des Verfahrens, die Umwandlung des in Legirungen enthaltenen Alkalimetalles in Hydrat ist keineswegs originell. Selbst die neuere Abänderung seiner Arbeitsweise, bei welcher er die Umwandlung des im Blei aufgenommenen Alkalimetalles in Hydrat mit der Elektrolyse vereinigt, lehnt sich ganz an das bekannte Kellner'sche Verfahren an. Er verbindet nämlich den Boden des elektrolytischen Zersetzungsapparates, in welchem sich das geschmolzene Blei als Kathode befindet, mit einem zweiten Gefässe, so dass das mit Alkalimetall sich absättigende Blei zum Theil in dieses übertritt. In das zweite Gefäss wird nun Dampf eingeleitet, welcher das an der Kathode aufgenommene, sich schnell durch die ganze Bleimasse vertheilende Alkalimetall in Hydrat überführt.

Die Zerstörung der Wandungen des eisernen Zersetzungsgefässes durch Chlor will Vautin dadurch verhindern, dass er das Gefäss vor dem Gebrauche in geschmolzenes Kochsalz eintaucht, welches die kalten Gefässwandungen mit einer Kochsalzkruste überzieht. Vautin erwartet nun, dass sich diese Salzkruste während der Elektrolyse des aus einem leichter schmelzbaren Salzgemische bestehenden Elektrolyten an den Wandungen des von aussen geheizten Gefässes halte!!

Apparate ohne Diaphragmen.

benutzen die Union Chemical Company und Kellner. Der Apparat der ersteren Gesellschaft (Engl. P. Nr. 23436 von 1893) ist in den Figuren 138 und 139 dargestellt. Ein eiserner Flüssigkeitsbehälter ist an seinem oberen Rande mit einer Muffe *B* versehen, in welche die Stützen *C* eingreifen. Letztere halten eine Thonglocke *D*, welche auch aus zwei zusammengefügten Stücken *E* und *F* bestehen kann. Eine Haube *G* schliesst die Glocke oben ab. In dieselbe wird durch die mit Muffe *J* und glockenförmigem Deckel *K* versehene Oeffnung *I* die Salzlauge eingegossen, während eine zweite Oeffnung *H* das Chlor abzuführen bestimmt ist. In dem Boden des Gefässes *A* ist ein Abflussrohr *M* angebracht; dann hat man eine Drahtnetzschicht *N* und auf diese eine Stahlplatte *O* eingelegt. Auf letzterer liegen die mit konischen Flanschen versehenen Thonplatten *P* und *Q*. Die Platte *Q* trägt eine Anzahl von vertikal stehenden, kräftigen Kohlestäben *S*. Durch in *Q* angebrachte Oeffnungen sind Kohlestifte *T* hindurchgeführt, welche die Kohlestäbe *S*

halten und auch Verbindung mit dem Stromzuleitungskabel *U* herstellen sollen. Die Stifte *T* sind mit Paraffin getränkt; der Raum unter *Q*, sowie das den Leiter *U* umhüllende Rohr *R* sind mit Isolirmasse, z. B. einer Mischung aus Paraffin und Guttapercha gefüllt. Die Stäbe *S* bilden die Anode, das Gefäss *A* die Kathode dieser Zersetzungszelle. Zur Stromableitung kann durch die an *A* angebrachte Schraubenklemme *V* Verbindung mit der Stromquelle hergestellt werden.

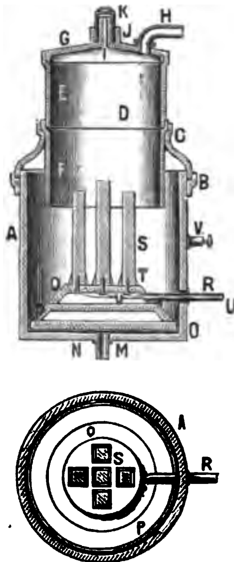


Fig. 137 u. 138.

Bei Inbetriebsetzung wird *A* bis über den unteren Rand der Glocke *D* mit Salzlösung gefüllt. Nach Einschaltung des Gefässes in den Stromkreis wird das Rohr *H* mit einer Saugpumpe verbunden, um das an den Anoden *S* sich bildende Chlor gasförmig aus dem Apparate zu entfernen. Das an den Innenwandungen des Gefässes *A* sich bildende Natronhydrat soll nach unten sinken und nach Filtration durch das Drahtnetz *N* aus dem Rohre *M* abfliessen. (Dieser Satz dürfte nicht allzu wörtlich aufzunehmen sein. — Ref.) — Zum Schutze der Verbindungsvorrichtung zwischen Anoden und Leitungsdrähten wird schliesslich noch empfohlen, auch die unteren Enden der ersteren zu paraffiniren und auf der Platte *Q* mit Paraffin oder anderem Isolirmateriale zu umgiessen.

Wie aus untenstehenden Skizzen (Fig. 140 Vertikallängsschnitt, Fig. 141 Grundriss) ersichtlich, besteht **Kellner's** Apparat (D. R.-P.

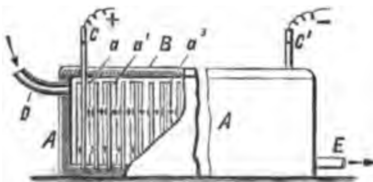


Fig. 139.

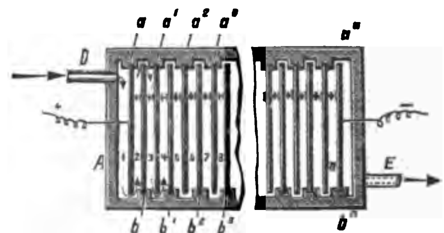


Fig. 140.

Nr. 76115) aus einem Trog *A*, welcher durch einen Deckel *B* geschlossen und an zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen mit wechselständig angeordneten, vorstehenden und Nuten besitzenden

Leisten $aa^1a^2 \ldots a^n$, $bb^1b^2 \ldots b^n$ versehen ist. In diese Nuten werden die vortheilhaft aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten gebildeten Elektrodenplatten 1, 2, 3 ... n derart eingesetzt, dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die erste und die letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel B aus dem Troge A heraus und tragen die Stromkontakte C und C^1. Die zu zersetzende Flüssigkeit wird durch das Rohr D in den Trog A eingeleitet und fliesst, nachdem sie denselben durchströmt hat, durch das Rohr E ab. Die Wirkungsweise des Apparates ist z. B. bei Anwendung von Kochsalzlösung als Eletrolyt folgende.

Die Kochsalzlösung wird aus dem das Bleichgut enthaltenden Gefässe bei D in den Apparat eingeführt und muss ihren Weg zwischen den wechselständigen Elektroden in der Richtung der Pfeile (Fig. 141) nehmen. Die wechselständigen Elektroden theilen den ganzen Apparat in eine Anzahl von Zellen und wirken beiderseitig, so zwar, dass stets eine Seite jeder Elektrodenplatte als Anode, die andere Seite als Kathode fungirt. Tritt der Strom bei C in die Elektrodenplatte 1 ein und bei C^1 aus der Platte n aus, so ist die Platte 1 Anode, die Platte 2 auf ihrer der Platte 1 zugekehrten Seite Kathode, auf der anderen Seite Anode u. s. f.

Es verhält sich daher der ganze Apparat wie eine Reihe von auf Spannung hinter einander geschalteten Elementen, und verhält sich jede einzelne, von zwei Elektroden gebildete Zelle wie ein vollkommen abgeschlossenes Element.

Die rasch durch den Apparat strömende Kochsalzlösung bringt das an den Anoden frei werdende Chlor sofort mit dem an den Kathoden sich bildenden Natriumhydrooxyde zusammen, so dass unterchlorigsaures Natrium gebildet und die schädliche Wirkung des an den Kathoden frei werdenden Wasserstoffes verhütet wird.

Falls als Elektroden Kohlenplatten verwendet werden, so wird in diesen erwähnten Kreislauf zwischen dem Zersetzungsapparat und dem Bleichgefässe ein Filter eingeschaltet, welches aus Glaswolle besteht, die zwischen zwei perforirten Platten oder Metallgeweben ruht.

Die Entfernung der Elektroden von einander kann in dem beschriebenen Zersetzungsapparat, da keine Diaphragmen vorhanden sind, auf ein Minimum reduzirt werden und ist daher der innere Widerstand eines solchen Apparates ein minimaler.

Die Vortheile dieser neuen Anordnung gegenüber allen anderen zu gleichen Zwecken dienenden Apparaten sind folgende:

1. zum Betriebe kann jede Dynamomaschine verwendet werden;

2. es entfallen die lästigen Stromkontakte, indem nur zwei vorhanden sind;

3. die Anordnung gestattet, dem Elektrolyten den längsten Weg durch den Apparat machen zu lassen bezw. ihm die grösste Geschwindigkeit zu geben, ohne Stromverlust befürchten zu müssen;

4. der ganze Apparat besteht aus einem einzigen Gefässe und sind keine Abdichtungen, Kommunikationsröhren etc. nöthig;

5. in Folge der Anwendung von gesponnenem Glas als Filter kann bei Verwendung der billigen Kohlenelektroden doch ganz klare Bleiflüssigkeit erzielt werden.

Neuerungen in Arbeitsmethoden.

Parker und Robinson (Engl. P. Nr. 4920 von 1893) wollen das bei der Elektrolyse von Natrium- und Kaliumchloriden sich bildende Natron- oder Kalihydrat dadurch aus dem Bereiche sekundärer Prozesse entfernen, dass es sofort nach seiner Entstehung an Oel-, Stearin-, Margarin- oder andere Fettsäuren gebunden wird. Diese Säuren sollen in Form von Glyceriden wie Talg-, Oliven-, Palm-, Baumwollsamenöl oder frei von Glycerin in die Kathodenabtheilung gebracht werden. Die sich bildenden Seifen steigen wegen ihres geringen spezifischen Gewichtes und wegen ihrer Unlöslichkeit in Salzlösungen an die Oberfläche. Auch soll derselbe Zweck erreicht werden, wenn man die Salzlösung für sich solange elektrolysirt, bis in dem Kathodenraume eine für die Verseifung der Fette hinreichende Menge Alkalihydrat vorhanden ist. Die Flüssigkeit soll dann aus dem elektrolytischen Apparate entfernt und ausserhalb desselben mit genannten Fetten und Oelen behandelt werden (wird jedenfalls eine reinlichere Arbeit sein. B.). Die erhaltenen Seifen sollen dann entweder als solche verwerthet oder durch Kohlensäure in Soda und Fettsäuren zerlegt werden.

Ein theoretisch ganz interessantes Verfahren wird von Lyte (D.R.-P. Nr. 75781) beschrieben. Es setzt sich aus folgenden Reaktionen zusammen:

1. Die konzentrirten Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium werden mit Lösungen von Bleinitrat versetzt. Hierdurch wird der grösste Theil des Bleies als Chlorid gefällt. Das in Lösung bleibende Chlorid wird durch den Zusatz von Kalk fast vollständig als Oxychlorid ausgefällt. Der letzte Rest des Bleies kann nöthigenfalls als Sulfid ausgefällt werden.

2. Die klare Lösung von Calcium- bezw. Magnesiumnitrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand auf schwache Rothglut erhitzt; aus den entweichenden Dämpfen wird in bekannter Weise die Salpetersäure regenerirt. Der Rückstand von Calcium- bezw. Magnesiumoxyd kann gleichfalls wieder benutzt werden.

3. Das in Nr. 1 gewonnene Chlorblei wird elektrolysirt; das dabei entstehende Chlor wird in beliebiger Weise verwerthet. Das Blei wird als silberfreies verkauft oder wird wieder wie bei Nr. 4 in Oxyd umgewandelt und nach Nr. 5 weiter benutzt.

4. Zum Ersatze des verbrauchten Bleinitrates wird zinkfreies, aber beliebig silberhaltiges Werkblei durch Erhitzen bei Luftzutritt in Oxyd umgewandelt, um

5. mit der in Nr. 3 gewonnenen Salpetersäure wieder Nitrat zu liefern. In Lösung befindliches Silber wird durch Bleischwamm gefällt. —

Zur praktischen Ausführung des elektrolytischen Theiles dieses Verfahrens wird leider ein Apparat beschrieben, welcher absolut unbrauchbar ist.

Blumenberg (U. S. A. P. Nr. 519400 vom 8. Mai 1894) will in zweizelligen Gefässen Chlorkalium-Lösungen elektrolysiren, das im Anodenraum frei werdende Chlor in den Kathodenraum leiten und auf diese Weise Kaliumchlorat erzeugen.

Craney (Engl. Pat. Nr. 6426 von 1894) hält es für vortheilhafter, in den Kathodenräumen seiner elektrolytischen Zersetzungsapparate nur auf eine ein- bis zweiprozentige Aetznatronlösung hinzuarbeiten, statt wie bisher schon hier eine stärkere Lauge herzustellen. Der Kohlenverbrauch zum Eindampfen dieser dünnen Lösungen sei geringer als bei der früheren Arbeitsweise.

Wenn ich damit die Auslese aus der grossen Zahl von Patentschriften schliesse, so wird die Nichtbeachtung der übrigen Erfindungen wohl kaum als Mangel empfunden werden; sie enthalten thatsächlich nichts, das der Vergessenheit entrissen zu werden verdiente.

Analyse.

1. Vorrichtungen zur Ausführung analytischer Arbeiten.

Zum Messen der Stromstärke bei analytischen Arbeiten, wie überhaupt zur Ausführung der letzteren, sind durch Clarsen und Rüst für die Laboratorien der Aachener technischen Hochschule äusserst praktische und in jeder Beziehung empfehlenswerthe Einrichtungen geschaffen worden. Mit Rücksicht darauf, dass dieselben eingehend in den Ber. d. deutschen chem. Ges. (1894, Bd. 27, Heft 14) wie der Z. f. Elektrot. u. Elektrochemie (1894, Heft 7 u. 9) beschrieben und illustrirt sind, und dass die darauf bezüglichen Abhandlungen gesammelt in Druck erscheinen werden, mag von einer Wiedergabe derselben an dieser Stelle abgesehen werden.

Bei Gelegenheit der Beschreibung einiger elektrolytischer Trennungsmethoden empfiehlt Rüdorf (Z. f. angew. Chemie 1894, Heft 13, S. 389) neben Meidinger-Elementen als Stromquellen Gülcher'sche Thermosäulen zur Nachfällung dessen, das von den Elementen übrig gelassen ist. Man sollte denken, dass in Laboratorien, in denen Gas zum Betriebe von Thermosäulen verfügbar ist, auf die Benutzung von Meidinger-Elementen verzichtet werden könnte, so brauchbar dieselben bei richtiger Verwendung und unter manchen Verhältnissen (s. Heim, Stromquelle, S. 80) auch sein mögen. Laboratorien, in denen Thermosäulen am Platze sind, werden gut thun, gleichzeitig Akkumulatorenbetrieb einzurichten, wie dies schon mehrfach von Elbs, Schmidt (s. S. 79) u. a. empfohlen wurde.

Bei einer Kritik der Rüdorf'schen Methoden der quantitativen Analyse (Chem. Ztg. 1894, Nr. 59 u. 71; Ztschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1894, Heft 6 u. 9) weist Thomälen die vollständige Werthlosigkeit der Vorschriften Rüdorf's über die zur Ausführung seiner Arbeiten erforderlichen Stromverhältnisse nach. Rüdorf pflegt nämlich in den Veröffentlichungen seiner Arbeiten statt genauer Strommessungsresultate in den jetzt üblichen Einheiten nur die Anzahl der von ihm benutzten Meidinger-Elemente anzugeben. Für analytische Zwecke ist die Dauerleistung der Meidinger-Elemente jedenfalls keine genügend gleichmässige. Wo sie als Stromquelle dienen sollen, kann nur die von Heim vorgeschlagene Verwendungsart (S. 80) derselben in Verbindung mit Akkumulatoren empfohlen werden.

Ueber eine Einrichtung zur Benutzung von Beleuchtungsströmen zur elektrochemischen Analyse im Laboratorium der Stockholmer Hochschule berichtet Cassel (in Teknisk Tidskrift 1894) folgendes: Die Elektroden befestigt man in zwei von einander isolirten Ständern (Fig. 143) mit ihren Spuren bb_1, in welche

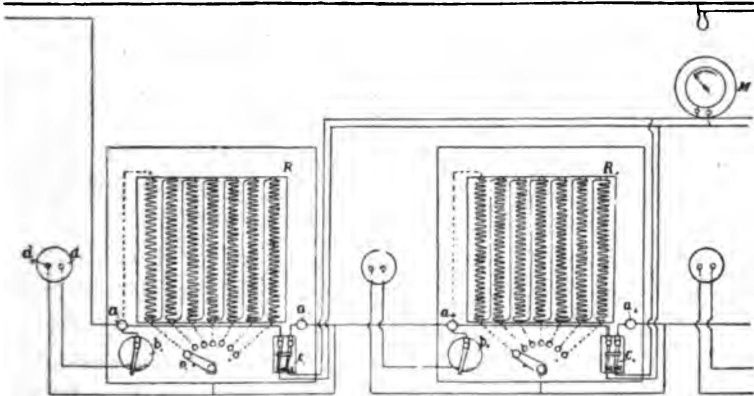


Fig. 142.

man die Drähte einführt; die Schrauben cc_1 halten sie in der gehörigen Lage. Die Ständer sind an der Wand in einer solchen Höhe über dem Tische angebracht, dass ein Dreifuss mit Lampe darunter Platz hat. Fig. 142 zeigt schematisch die Kuppelung, das Instrument, die Rheostate u. s. w. Jede Abtheilung hat einen Rheostat R mit dazu gehörigen Abschlüssen und zwei Ständern dd_1. In jedem Rheostat befinden sich sieben Spiralen, welche alle durch die Kurbel v mit einander in Verbindung kommen. Die Kurbel kann auf sieben verschiedene Knöpfe gestellt werden, welche alle mit ihren entsprechenden Spiralen verbunden sind. Zwei Stifte verhindern die Kurbel, sich von allen Knöpfen zu entfernen, was bei den übrigen Abtheilungen Unterbrechung erzeugen könnte. Die sieben Spiralwiderstände sind: 0,2, 0,3, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 resp. 2,0 Ohm. Diese Widerstände addiren sich zusammen auf: 0,2, 0,5, 0,9, 1,5, 2,3, 3,3 resp. 5,3 Ohm.

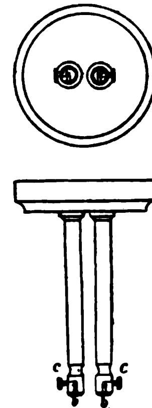


Fig. 143.

Der Hauptstrom tritt bei der Kontaktschraube a_1 ein; sich verzweigend, geht er dann theils durch den Widerstand im Rheostat R_1 zur Kurbel v und von da zur Kontaktschraube a_2, theils den Stän-

der d_1 und das zur Elektrolyse bestimmte Bad passirend, zum Ständer d_2 und der Kontaktschraube a_2. Von hier geht der wieder vereinigte Strom zur Kontaktschraube a_3, wo er sich durch den Rheostat R_2 und das Bad in derselben Weise verzweigt. Das wiederholt sich bei den Schrauben a_5 und a_7, und die Ströme finden sich endlich bei der Kontaktschraube a_8 wieder. Dann geht der Hauptstrom durch zwei parallel gekuppelte Lampen. Die totale Stromstärke in der Leitung hängt nun davon ab, welche Lampen man einsetzt. Die Abschlüsse b_1, b_2, b_3, b_4 sollen die Derivationsleitungen, welche durch das Bad gehen, unterbrechen, während die Doppelabschlüsse c_1, c_2 den Voltameter M einführen. Man liest dann die Spannung zwischen den Punkten a_1, a_2, oder, was fast dasselbe, zwischen den Elektroden ab.

Cassel hält ein Voltameter für vortheilhafter wie ein Ampèremeter, da dessen Angaben während des Ganges der Elektrolyse abzulesen sind. In Büchern findet man zwar die Stromstärke, aber richtiger wäre die Spannungsangabe, da die Zusammensetzung des Elektrolytes bei derselben Operation ja immer gleich ist. Dabei erhält man dann eine bestimmte, von der Grösse der Elektroden und der Lösungshöhe unabhängige Stromdichte.

Aus den Voltameterangaben kann man jedoch die Stromstärke im Bade leicht berechnen. Diese sei J und die abgelesene Spannung E; es sei der eingeführte Widerstand m und es seien zwei 32-Kerzen-Lampen in die Hauptleitung eingeführt, dann ist offenbar

$$J = 2 - \frac{E}{m};$$

oder bezeichnet J die Kubikcentimeter Knallgas pro Minute, so ist

$$J = 10{,}5\left(2 - \frac{E}{m}\right).$$

Man schreibt gewöhnlich die Anwendung von Akkumulatoren und Dynamomaschinen vor. Wenige Laboratorien aber dürften eine Triebkraft für die Maschinen haben, und noch wenigere dürften durch die Kosten und Unbequemlichkeiten mehr oder weniger leicht erschöpfbarer Sammler schon lange den Bedarf konstanter Ströme erkannt haben. In dieser Beziehung sind Beleuchtungsströme, wo solche auch während des Tages gebraucht werden, unersetzlich, und die ganze Einrichtung äusserst praktisch. (Nach Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1895, Heft 1.)

---

2. Fällungs- und Trennungsmethoden.

a. Metalloide.

Die elektrolytische Bestimmung der Halogene will Vortmann durch Anwendung von Silberanoden ermöglichen. Damit das sich bildende Silberhaloid genügend fest an der Anode hafte, muss mit alkalischen Lösungen gearbeitet werden. (Elektroch. Ztg. 1894, Heft 8.)

b. Metalle.

Nach genauer Prüfung der Vorschriften Rüdorf's zur Metallfällung hatte Thomälen (Chem. Ztg. 1894, Nr. 59 u. 71 und Ztschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1894, Heft 6 u. 9) günstige Resultate zu verzeichnen bei Kupfer, ammoniakalische Lösung, 6 Elemente; Quecksilber, sämmtliche Lösungen, mit Ausnahme von Cyankalium, 2 Elemente; Silber 3 Elemente; Nickel 4—6 Elemente; Blei 4 Elemente; Zinn 3—6 Elemente; Wismuth 4 Elemente. Auch bei Kaliumeisenoxalat war das Resultat nicht ganz ungünstig.

Zu hohe Stromstärke, infolgedessen schwammiger Niederschlag, zeigte sich beim Kupfer in salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung mit 6 Elementen und beim Silber mit 6 Elementen. Auch beim Zink mag, wenn anders die Methoden überhaupt brauchbar sind, die zu hohe Stromdichte den Niederschlag schädlich beeinflusst haben. Vielleicht beruht die Abscheidung von Hydroxyd beim Eisen auch auf zu hoher Stromstärke im Verhältniss zur geringen Menge Ammoniakoxalat.

Zu geringe Stromstärke ergab sich bei Kupfer in salpetersaurer und schwefelsaurer Lösung mit 2 Elementen, Quecksilber in Cyankaliumlösung 2 Elemente, Kobalt 8 Elemente, Kadmium 6 Elemente. Auch bei Eisen wurden die letzten, allerdings nur geringen Spuren nicht abgeschieden.

In Gemeinschaft mit Eisenberg, Heidenreich, Neumann und Piloty hat Classen die zur Abscheidung von Antimon, Blei, Kadmium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Zink, Zinn, und die bei der Trennung des Antimons vom Arsen und vom Zinn, des Bleies vom Kupfer, des Eisens vom Aluminium, vom Chrom, vom Kobalt und vom Nickel, des Kupfers vom Eisen, vom Kobalt und vom Nickel, erforderlichen Stromdichten nebst anderen wichtigen Versuchsbedingungen ermittelt. Da auch diese Arbeit nebst der eingangs dieses Kapitels erwähnten Abhandlung nochmals

in Druck erscheinen wird, so sei einstweilen nur auf die bereits angegebenen Quellen verwiesen. Eine verkürzte Wiedergabe der sehr beachtenswerthen Versuchsresultate würde ohnehin kaum erwünscht sein.

Von sonstigen Neuerungen mögen noch die folgenden erwähnt sein:

Elektrolytische Bleibestimmung nach Classen (Ber. d. deutschen chem. Ges. 1894, S. 163). Wenn man die als Anode dienende Platinschale auf der Oberfläche mittelst eines Sandstrahlgebläses mattirt, kann man innerhalb weniger Stunden bis 4 g PbO_2 auf 100 qcm Oberfläche mit einem Strome von 1,5 Ampère niederschlagen. Die Ausführung der Bleibestimmung geschieht folgendermaassen: Man fügt, nachdem das Bleisalz gelöst, 20 ccm Salpetersäure von 1,35—1,38 spez. Gew. hinzu, verdünnt mit Wasser auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 50—60° und elektrolysirt mit einem Strome von $N.D_{100} = 1,5 - 1,7$ Amp. Bei Fortsetzung des Erwärmens während der Elektrolyse werden Mengen bis 1,5 g Bleisuperoxyd schon nach etwa 3 Stunden, grössere Mengen nach 4—5 Stunden ausgefällt. Durch Zusatz von 20 ccm Wasser und Beobachtung einer etwa auftretenden Schwärzung an der frisch benetzten Elektrodenfläche überzeugt man sich von der vollständigen Abscheidung. Ist eine Schwärzung nach 10—15 Minuten nicht sichtbar, so unterbricht man den Strom, wäscht mit Wasser und Alkohol aus und trocknet bei 180 bis 190° (ein Trocknen bei 110 bezw. 130° genügt nicht); der Rückstand ist wasserfreies Superoxyd.

Sollen Blei und Kupfer neben einander bestimmt werden, so verdünnt man die 20 ccm Salpetersäure enthaltende Lösung nur auf 75 ccm, elektrolysirt die erwärmte Flüssigkeit mit einem Strome von 1,1—1,2 Amp. und unterbricht die Elektrolyse nach einer Stunde. Die grösste Menge des Bleies ist dann als Superoxyd ausgeschieden, während die Kathode noch kein Kupfer aufweist. Man bringt die Flüssigkeit in eine andere tarirte Schale, wäscht das Bleisuperoxyd mit Wasser aus und bestimmt nach dem Trocknen dessen Gewichtsmenge. Die Kupferlösung versetzt man mit Ammoniak, fügt dann ca. 5 ccm Salpetersäure hinzu, verbindet die Platinschale mit dem negativen Pol und wendet als Anode zur Aufnahme des Restes von Bleisuperoxyd die vom Verf. früher beschriebene Platinblech- oder Eimeranode an, nachdem man dieselbe vorher tarirt hat. Man elektrolysirt nach dem völligen Erkalten mit einem Strome von 1,0—1,2 Ampère. Nach 3—4 Stunden ist das Kupfer und der Rest von Blei (bei ca. 0,25 g Kupfer) abgeschieden.

Ist bei der Analyse schwefelhaltiger Produkte infolge der Oxydation von Schwefel oder durch Doppelumsetzung zwischen Bleinitrat und Kupfersulfat Bleisulfat entstanden, so setzt man zunächst Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu und erwärmt einige Minuten. Dadurch wird das Bleisulfat in Bleioxyd umgesetzt. Man giesst die Flüssigkeit nach und nach in die Platinschale, welche ca. 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält, und rührt beständig mit der Elektrode um. Hierbei löst sich das sich zurückbildende Bleisulfat entweder vollständig oder doch zum grössten Theil (der Rest verschwindet sehr bald nach kurzem Erwärmen).

Die beschriebene Abänderung ermöglicht die Abscheidung grösserer Mengen von Mangansuperoxyd, sowie die Fällung einzelner Metalle, welche bisher nur in geringen Mengen abgeschieden werden konnten. Dies ist auch werthvoll für die Trennung von Metallen.

A. Kreichgauer (Ber. d. deutschen chem. Ges. 1894, Bd. 27, S. 315) kommt bei seinen Untersuchungen über den Einfluss der Konzentration der Salpetersäure auf die elektrolytische Bleibestimmung zu dem Schlusse, dass ein Gemisch von 1 Theil Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) mit 7 Theilen Wasser die besten Resultate gebe. Er empfiehlt ferner ein zweimaliges Auswaschen des Niederschlages mit absolutem Alkohol nach beendigter Elektrolyse.

Trennung des Eisens oder Kobalts vom Zink. Vortmann (Elektroch. Ztschr. 1894, S. 6) elektrolysirt die mit Kaliumtartrat und einem mässigen Ueberschusse von 10—20prozentiger Natronlauge versetzte Eisen-Zink- bezw. Kobalt-Zink-Lösung bis zur Ausfällung des Eisens oder des Kobalts mit einem Strome von 2 Volt × 0,07 — 0,1 Ampère. Es fällt bei dieser Spannung nur Eisen bezw. Kobalt. Als Zersetzungsgefäss dient eine Glasschale, als Anode eine Platinscheibe, als Kathode eine Platin- oder Silberscheibe von 5 cm Durchmesser. Nach vollständiger Fällung des Eisens oder Kobalts und Auswechslung der belegten Kathode mit einer reinen, fällt er das Zink durch einen Strom von 4 Volt Spannung. — Bei der Ausfällung des Kobalts ist die Flüssigkeit warm zu halten.

Oettel (Chem. Ztg. 1894, Nr. 47, S. 819) hat die Bedingungen festgestellt, unter welchen bei der elektrolytischen Kupferbestimmung ammoniakalische Lösungen den sauern gegenüber vorzuziehen sind. Er fasst die Resultate seiner Arbeit in nachstehenden Folgerungen zusammen:

1. Das Kupfer kann aus schwach ammoniakalischer, Ammoniumnitrat enthaltender Lösung quantitativ in dichter Form abgeschieden werden bei Stromdichten von 0,07—0,27 Ampère pro 1 qdm. Bei

Mangel an Ammoniumnitrat, sowie bei Gegenwart grosser Mengen freien Ammoniaks zeigen die Niederschläge die Tendenz, schwammig zu werden.

2. Die grösste Konzentration der Lösung ist 0,8 g Cu pro 100 ccm bei Anwendung einer drahtförmigen positiven Elektrode.

3. Die Gegenwart von Chlor, Zink, Arsen und kleiner Mengen Antimon ist ohne schädlichen Einfluss; bei Anwesenheit von Blei, Wismuth, Quecksilber, Kadmium, Nickel fallen die Bestimmungen etwas zu hoch aus.

Im Allgemeinen wird man die Abscheidung des Kupfers aus saurer Lösung derjenigen aus ammoniakalischer Flüssigkeit vorziehen, weil die Anwendungsfähigkeit weniger beschränkt ist, grössere Einwagen genommen werden können, auch der Stromverbrauch pro Analyse ein geringerer ist. Entschiedenen Vortheil bietet dagegen die Elektrolyse aus ammoniakalischer, Ammoniumnitrat enthaltender Lösung bei Gegenwart von Chlor, Arsen, sowie kleinerer Mengen Antimon.

Zur Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen empfiehlt Rüdorff (Ztschr. f. angew. Chemie 1894, S. 388) mit einem erhöhten Säurezusatz zu den sonst für Quecksilberbestimmungen üblichen Elektrolyten. Gleichzeitig soll auch mit möglichst niedriger Stromstärke gearbeitet werden. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaassregeln werden leicht mehr oder weniger grosse Mengen von Amalgamen der betr. Metalle mit dem Quecksilber niedergeschlagen.

Trennung von Silber und Kupfer. Smith und Spencer (J. Am. Chem. Soc. 1894, Bd. 16, Heft 6) geben an, mit Classen's Methode (siehe Classen, Quant. Anal. durch Elektr., 3. Aufl. S. 124) keine befriedigenden Resultate erhalten zu haben, empfehlen dagegen ihre eigene Methode (Smith, Electrochemical Analysis, S. 100). Zur Bestätigung ihrer Versuchsresultate ziehen sie Veröffentlichungen Rüdorff's heran.

Zur Trennung von Quecksilber und Kupfer empfehlen dieselben Verfasser die Elektrolyse einer Lösung der Doppelcyanide dieser Metalle: Konzentration der Lösung 0,05—0,1 Cu, 0,05—0,1 Hg, 0,5—1 KCy. Stromdichte: $ND_{100} = 0{,}06—0{,}08$ A. Temperatur: 65 bis 70°. Zeitdauer: 3—4 Stunden. Das Quecksilber fiel kupferfrei.

Auch zur Trennung von Silber und Kadmium werden Cyanidlösungen vorgeschlagen. Konzentration der Lösung: 0,05 Ag, 0,05 Cd, 1,5 KCy. Stromdichte: $ND_{100} = 0{,}04$ A. Temperatur: 65°. Zeitdauer: $3^1/_2$ Stunden. Das Silber fiel frei von Kadmium.

Anorganische Verbindungen
(ausser Alkali und Chlor).

Unter Hinweis auf das vorige Kapitel, in welchem über Neuerungen und Erfolge in der elektrochemischen Gewinnung von Alkaliverbindungen und Chlor berichtet wurde, dürfte es wohl als das interessanteste Zeichen der Zeit zu betrachten sein, dass heute also noch bei Lebzeiten der Leblanc-Sodaindustrie Patente angemeldet werden, aus Chlor Salzsäure zu fabriziren. Ueber diese Patente wird nach ihrer Ertheilung berichtet werden. Sollte die elektrochemische Chlorindustrie wirklich dahin kommen, einen Theil ihrer Produktion auf Salzsäure verarbeiten zu müssen, so ist natürlich zu berücksichtigen, dass sich bei dieser Gelegenheit auch ein Theil der zur Salzzersetzung aufgewandten Energie zurückerhalten liesse.

Zur Darstellung von Chlormonoxyd und unterchloriger Säure soll nach Cannot (U. S. A. P. Nr. 523262 und 523263 vom 17. Juli 1894) ein trocknes Gasgemisch von Sauerstoff und Chlor in Ozonapparaten elektrischen Entladungen ausgesetzt werden. Das hierbei entstehende Oxyd wird in Wasser oder Alkalilaugen eingeleitet.

Ein Verfahren zur Entfernung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser, welches damit zum Zwecke seiner Reinigung behandelt wurde, hat Oppermann patentirt erhalten (D. R.-Pat. Nr. 76858 vom 1. Juni 1893 ab); es besteht in der Elektrolyse eines solchen Wassers unter Benutzung von Aluminiumelektroden mit darauffolgender Filtration des aus der Elektrodensubstanz gebildeten Aluminiumoxydhydrates.

Bei der Elektrolyse von Nitrose, welche aus starker Schwefelsäure (sp. G. 1,837) hergestellt war und in 1 ccm 0,00316 g N_2O_3 enthielt, wurde nach Gurcman (Z. f. anorg. Chem. 1894, Bd. VII, 161) anfangs am positiven Pole das Gas (Sauerstoff) schneller abgeschieden als am negativen. Hier entwickelte sich anfangs vorwiegend NO. Schon nach $^1/_2$ Stunde hatte die Gasentwicklung an diesem Pole die Oberhand. Allerdings nahm die Stickoxydmenge allmählich ab; natürlich unter entsprechender Vermehrung des Wasserstoffes. Trotzdem nun schliesslich am negativen Pole nur minimale Mengen von NO auftraten, enthielt die Lösung doch noch reichliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure. Gurcman erklärt dies dadurch, dass er annimmt, am positiven Pole finde eine Oxydation der Nitrosylschwefelsäure zu Salpetersäure statt, welche am negativen Pole dann wieder Nitrosylschwefelsäure liefere.

Ammoniak oder Hydroxylamin wurden nicht nachgewiesen.

Bei der Elektrolyse von Nitrose, welche aus schwächerer Schwefelsäure (1,65) hergestellt war und 0,00326 g N_2O_3 in 1 ccm enthielt, lieferte in Bezug auf Gasentwicklung ähnliche Resultate. Die rückständige Säure war aber frei von Nitrosylschwefelsäure, was vorauszusehen war, da Stickoxyd durch verdünnte Schwefelsäure nicht gut absorbirt wird. Auch in diesem Falle wurden weder Ammoniak noch Hydroxylamin nachgewiesen.

Salpetersäure, unter gleichzeitiger Gewinnung von Sauerstoff und Kalium oder Natrium, wollen Darling und Forrest (Engl. P. Nr. 5808 von 1894) durch Elektrolyse von geschmolzenen Nitraten dieser Metalle erhalten. Als Kathode wird ein Schmelzgefäss aus Aluminium vorgeschlagen, in welches die mit Glocken umhüllten Anoden durch einen gut schliessenden Deckel eingeführt sind. Die Anoden sollen aus Kohle oder Platin bestehen. An Kohleanoden in geschmolzenen Nitraten Gasgemische von N_2O_5 und O abzuscheiden, wie die Erfinder es als ganz zweifellos zu betrachten scheinen, dürfte jedoch selbst für eine Patentschrift eine etwas starke Leistung sein. Wenn wir dazu die gewiss nicht minderwerthige Leistung der Abscheidung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Alkalinitraten noch in den Kauf nehmen müssen, so haben wir es in diesem Falle allerdings mit einer ganz aussergewöhnlichen „Erfindung“ zu thun.

Grosse Aufmerksamkeit wendet man in neuerer Zeit den Kohlenstoffverbindungen der Metalloide und Metalle zu. Die Columbische Weltausstellung im Jahre 1893 hatte ja bereits viel Interesse für das sogenannte Carborundum, ein Siliciumcarbid, erweckt und ist im Jahre 1894 auch in Deutschland schliesslich ein Patent auf das durch die Weltausstellungsberichte genügend bekannt gewordene Darstellungs-Verfahren ertheilt worden: D. R.-P. Nr. 76629 vom 16. Oktober 1892 (Acheson). Hierzu mag bemerkt sein, dass sowohl Apparat wie Verfahren dieser Patentschrift schon in den achtziger Jahren von Borchers bei seinen Versuchen zur Reduktion sämmtlicher bisher für unreduzirbar gehaltenen Oxyde, besonders auch des Siliciumdioxydes benutzt und bereits im Jahre 1891 (Borchers, Elektrometallurgie, Braunschweig 1891) beschrieben wurden. Die Reduktion erfolgt in diesem Falle durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff, der als Widerstand in einen Stromkreis eingeschaltet ist.

Chaplet (Engl. P. Nr. 15453 von 1893) glaubt dadurch etwas Neues erfunden zu haben, dass er diese und ähnliche Carbide durch Erhitzen des in einen Kohletiegel eingepackten Oxyd-Kohle-Gemisches

durch einen elektrischen Lichtbogen vornimmt. Er will die so erhaltenen Silicide, Boride, Carbide, Titanide als Schleif- und Polirmittel verwenden.

Moissan (Comptes rendus,1894, Bd. XCVIII, S. 556) giebt für die Darstellung eines der Formel CB_6 entsprechenden Kohlenstoffborides, welches auch schon von Joly (Comptes rendus, 1893, Bd. XCVII, S. 456) beobachtet war, eine Reihe von Vorschriften, welche im Wesentlichen darauf hinauskommen, Bor oder Borverbindungen im elektrischen Lichtbogen bei Gegenwart von Kohle zu erhitzen und gleichzeitig in geschmolzenen Metallen zu lösen, um es wie sein „Diamant" getauftes Kohlenstoffsilicid krystallisirt zu erhalten. Es bildet schwarze, glänzende Krystalle vom spezifischen Gewichte 2,51.

Ein Verfahren zur Darstellung von Erdalkalicarbiden wird übereinstimmend von Moissan (Comptes rendus, Bd. 118, Heft 10, S. 501 und Heft 13, S. 684) und Bullier (D. R.-P. Nr. 77168 vom 20. Februar 1894) angegeben: „Wenn man in einem elektrischen Ofen des Systems Moissan ein Gemisch von 56 Th. gebranntem Kalk und 36 Th. Kohlenstoff erhitzt, so erhält man ein bestimmtes, etwa der Formel C_2Ca entsprechendes Calciumcarbid. Fügt man einen Kalküberschuss zu, so kann man Carbide verschiedener Zusammensetzung erhalten. Man erhält ebenso und ebenfalls mit Leichtigkeit die Carbide des Bariums und Strontiums.

Selbstverständlich kann man auch das Oxyd des betreffenden Metalles durch sein Carbonat oder jeden anderen erdalkalimetallhaltigen Körper ersetzen."

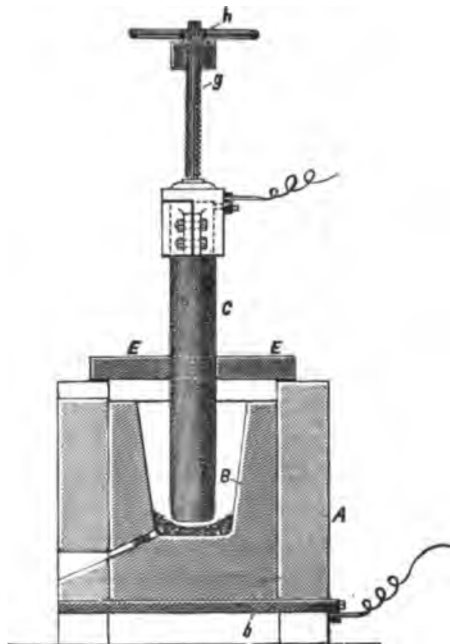


Fig. 144.

Nach Engineering and Mining Journal 1894 will Willson schon im Jahre 1893 Calciumcarbid erhalten haben. Er benutzt einen nach dem Vorbilde des Héroult-Ofens vergrösserten Siemens'schen Schmelztiegel, den er in Amerika und England zum Zwecke der Aluminiumgewinnung patentirt erhalten hat.

Mauerwerk *A* (Fig. 144) umhüllt den aus Kohle *B* hergestellten Tiegel, der die Beschickung aufnimmt. Dieser Tiegel ruht auf einer Metallplatte *b*, um durch diese mit der Stromleitung in Verbindung gebracht zu werden. Durch den Deckel *E* wird ein kräftiger Kohlestab *C* so eingeführt, dass zwischen diesem und der Beschickung ein Lichtbogen überspringen kann.

Als Beschickung dient ein Gemisch aus Kalk und Kohle. Der Apparat selbst war so konstruirt, dass er die Benutzung einer Stromstärke von 4 bis 5000 Ampère gestattete.

Auf Grund der bereits ausgeführten Versuche wird nun folgender Kostenanschlag für das Calciumcarbid und das Acetylen (nach amerikanischen Preisen) aufgestellt:

555 kg Kohlenstaub	Mk.	12,00
1000 „ gebrannter Kalk	„	19,00
202 El. H. P., 12 Stunden	„	28,00
Arbeit u. s. w.	„	12,00
1000 kg CaC_2	Mk.	71,00
1000 „ C_2H_2	„	178,00

Ob man sich auf diese Rechnung verlassen darf, mag dahin gestellt sein.

Wie erklärt sich z. B. das Verhältniss von Kalk zu Kohlenstaub? Die Reaktion soll nach der Formel:



$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO$$

vor sich gehen. Danach kämen auf 1000 kg Kalk allein 643 kg Kohlenstoff. Welche Sorte Kohlepulver wurde nun benutzt? Bei einigermassen reinem Kalk müsste man der Formel nach doch auf etwa 800 kg einigermassen reinen Koks-, Holzkohle- oder Steinkohlepulvers rechnen?

Dann verlangt der Kostenanschlag 202 Elekt. H. P., im günstigsten Falle also doch 225 ind. H. P. Für diese Kraft während der Dauer von 12 Stunden nur 28 Mark in Rechnung zu bringen, dürfte doch etwas optimistisch sein. Von den Preisen für Kohlenstaub und Kalk ganz abgesehen, scheint ausserdem der Posten „Arbeit u. s. w." sehr gering veranschlagt zu sein.

Nach Borchers Erfahrungen mit diesen elektrischen Erhitzungsprozessen stellt sich aber der Kraftverbrauch ganz wesentlich höher. Dieselben stützen sich allerdings nur auf Versuche mit höchstens 6pferdigen Dynamos und ist es ja natürlich, dass man im Grossbetriebe günstiger arbeiten wird. Danach würden an Material- und

Kraftverbrauch folgende Zahlen für Herstellung von 1000 kg Calciumcarbid anzunehmen sein:

900 bis 1000 kg gebr. Kalk (je nach der Reinheit),
800 kg Koks-, Holzkohle- oder mageres Steinkohlepulver und
450 bis 480 El. H. P. 12 Stunden lang.

Doch ist hinzuzufügen, dass diese Zahlen die äusserste Grenze im ungünstigen Sinne des Wortes bilden.

Betreffs der Konstruktion brauchbarer, nicht patentirter Apparate, welche sich für Versuche und den Betrieb eignen, mag auf die in Druck befindliche zweite Auflage von Borchers Elektrometallurgie verwiesen sein.

Nach unserer Ansicht ist weder Moissans bezw. Bulliers noch Willson's Verfahren der Herstellung dieser Carbide patentirbar. Denn seit 1891 ist die Thatsache bekannt, dass sämmtliche Oxyde durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff reduzirbar sind und dass bei Benutzung eines Ueberschusses von Kohle kohlenstoffhaltige Metalle entstehen. Dass sich speziell Calcium direkt mit Kohlenstoff zu Calciumcarbid vereinigt, ist seit 1862 durch Wöhler festgestellt worden.

Die Carbide werden zur Metallraffination, besonders zur Flusseisenerzeugung als Desoxydationsmittel, ferner auch zur Darstellung des Acetylens vorgeschlagen. Letzteres wieder soll als Leuchtgas oder zur Verbesserung des jetzigen Leuchtgases und zur Herstellung von Cyaniden und organischen Verbindungen dienen.

Ein krystallisirtes Aluminiumcarbid der Zusammensetzung C_3Al_4 hat Moissan (Comptes Rendus, Bd. 119, Heft 1, S. 16) dadurch erhalten, dass er in seinem elektrischen Flammofen innerhalb eines Kohlerohres mit 15—20 g Aluminium gefüllte Schiffchen aus Kohle fünf bis sechs Minuten lang durch einen Strom von 65 Volt $\times$ 300 Ampère erhitzte. Während des Erhitzens und des Erkaltens der Masse wurde in dem Schmelzapparate eine Wasserstoffatmosphäre gehalten. Die erkaltete Masse war mit gelben durchscheinenden glänzenden Krystallen des Carbides durchsetzt.

Natriumstickstoff. Zehnder (Wiedemann's Annalen, 1894, Bd. 52, Heft 1, S. 56) erhielt bei Gelegenheit der Herstellung von Entladungsröhren, welche zur objektiven Darstellung der Hertzschen Spiegelversuche mit Strahlen elektrischer Kraft bestimmt waren, eine Natriumstickstoffverbindung. Dieselbe bildete sich bei der Glimmentladung in Stickstoff bei Gegenwart ven Natrium auf der Kathode. Die Stickstoffverbindung selbst schlägt sich jedoch in der Nähe der

Anode auf die Glaswandungen nieder und bildet dort einen mehr oder weniger dunklen rothbraunen Beschlag.

Elektrolyse von Kupfersulfat. Chassy (Comptes rendus 1894, Bd. 119, Heft 4, S. 271) fand, dass bei einer Stromstärke von 100 Ampère auf 1 qm eine gesättigte Kupfersulfatlösung bei einer Temperatur von 100° einen schön rothen, eigenthümlich blau angelaufenen Niederschlag lieferte, welcher aus kleinen rothen kubischen und oktaedrischen Krystallen von Kupferoxydul bestand. Bei einer Temperaturerniedrigung erscheint allmählich Kupfer an Stelle des Oxyduls. Bei etwa 40° und darunter wird nur Metall abgeschieden. Auch Verringerung der Stromdichte und Konzentration haben die gleiche Wirkung wie die Temperaturerniedrigung. — Diese Thatsachen sind bei der Benutzung von Kupfervoltametern beachtenswerth.

Pariserblau, Berlinerblau, Berlinergrün durch Elektrolyse. Goebel. Engl. P. Nr. 14089 von 1893. Gelbes Blutlaugensalz wird mit Ferrosalzlösungen gefällt. Der Niederschlag, in Wasser vertheilt und in den Anodenraum eines elektrolytischen Zersetzungsgefässes gebracht, das mit verdünnter Säure (Wasser mit 1—20 % Säure) gefüllt ist, soll hier elektrolytisch in ein besonders schönes Blau verwandelt werden. Die Elektrolyse wird unterbrochen, sobald das Filtrat einer dem Anodenraume entnommenen Probe einen röthlich violetten Schein zeigt. Wird weiter elektrolysirt, so geht das Blau ins Grün über.

Organische Verbindungen.

Ueber die Elektrolyse einiger substituirter organischer Säuren berichten von Miller und Hofer (Ber. d. deutschen chem. Ges., 1894, Bd. 27, S. 461—470). Die Salze der organischen Karbonsäuren werden wie diejenigen anorganischer Säuren in Säureradikal und Metall gespalten. Ersterer regenerirt nun entweder nur die ursprüngliche Säure, wie z. B. bei der Benzoesäure und Phtalsäure, oder er spaltet Kohlensäure ab und es hinterbleibt der elektrolytische Rest. Dieser verbindet sich mit einem zweiten oder aber er fällt der Oxydation durch den elektrolytischen Sauerstoff anheim.

Der erste Fall tritt hauptsächlich bei den gesättigten Säuren der Essigsäurereihe ein, es bilden sich hierbei Kohlenwasserstoffe,

oder bei den Synthesen von Crum Brown & Walker (Ann. d. Chem. 261, 107; 274, 41) aus Estersalzen zweibasischer Karbonsäuren, wobei Dikarbonsäureester entstehen, da das zweite Karboxyl durch die Esterifizirung elektrolytisch unwirksam geworden ist. Der zweite Fall bildet die Hauptreaktion bei den Oxysäuren, wie es schon bei der Milchsäure (Kolbe, Ann. d. Chem. 113, 244), Aepfelsäure und Weinsäure (Jahresber. 1867, 280; Centr.-Bl. 1868, 961—976; Ann. d. Chem. 131, 1. 79) von Andern nachgewiesen und wie die Versuche der Verfasser an andern Oxysäuren darthun. Die α-Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde oder Ketone; die β-Hydroxysäuren, die noch nicht genügend untersucht sind, fallen theilweise auch der Oxydation anheim. Dies gilt für konzentrirte Lösungen, in verdünnten wird unter gänzlichem Zerfall des elektrolytischen Restes fast immer Kohlenoxyd geliefert. So giebt die Glycolsäure in konzentrirter Lösung aus ihrem elektrolytischen Rest CH_2OH nur Formaldehyd und Ameisensäure, vielleicht auch CO_2, während in verdünnter Lösung mehr und mehr CO entsteht, bis die Gasanalyse ein Verhältniss von $CO_2 : CO = 1 : 1$ ergiebt, so dass der Säurerest $COOCH_2OH$ nach Abspaltung von CO_2 durch Oxydation vollständig in CO übergeht. Selbst im Falle der Methylglycolsäure, in der das Hydroxyl durch Methoxyl ersetzt ist, tritt Oxydation ein.

Bei den phenylirten Oxysäuren ist das Bild der Elektrolyse ein reineres, im Gegensatz zu den einfachen aliphatischen Säuren, die eine grössere Reihe von Oxydationsprodukten geben; so liefert die phenylirte Glycolsäure, die Mandelsäure nahezu nur Benzaldehyd.

Der bei der Elektrolyse von gewöhnlicher Milchsäure und Fleischmilchsäure entstehende Acetaldehyd tritt in neutralem positiven Elektrolyten als solcher auf, in alkalisch gewordenen aber wird er durch den kondensirenden Einfluss des Alkalis in Aldol resp. Crotonaldehyd umgewandelt.

Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation über das erste CHOH, das in CO_2 oder CO verwandelt wird, weg, der Rest erleidet die gewöhnliche Oxydation, wie die Beispiele der Glycerinsäure und der Phenylglycerinsäure zeigen, aus denen Formaldehyd resp. Benzaldehyd entstehen.

Bei den β-Hydroxysäuren sind die Versuche noch nicht abgeschlossen, doch tritt auch hier Oxydation ein, wenngleich es nicht ausgeschlossen ist, dass theilweise Kondensation der abgespaltenen elektrolytischen Reste zu allerdings der Oxydation sehr zugänglichen Körpern eintritt, wie das Auftreten von grösseren Mengen Harz zeigt.

Die nochmals untersuchten Aepfelsäure, Weinsäure und Traubensäure ergaben nichts neues, ausser, dass bei der Aepfelsäure auch Crotonaldehyd aus dem durch Umlagerung des elektrolytischen Restes entstandenen Acetaldehyd gebildet wurde. Die auch von Brown untersuchte Aethylweinsäure fällt bei der Elektrolyse ebenfalls der Oxydation anheim.

Der für die Versuche benutzte von Hofer konstruirte Apparat ist in Fig. 145 abgebildet. Er besteht aus zwei Elektrodenräumen

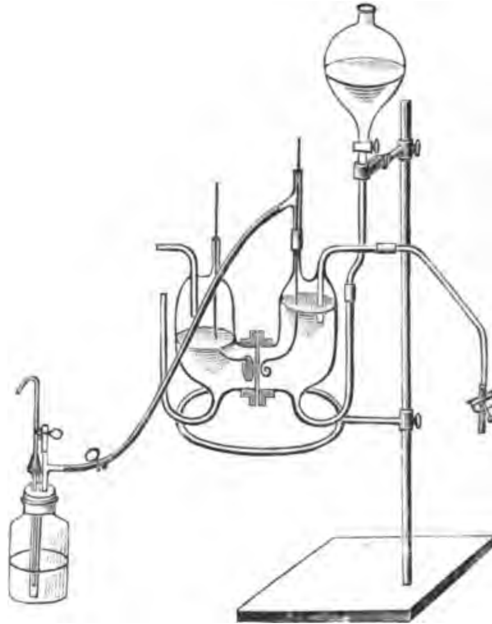


Fig. 145.

aus Glas (ähnlich dem v. Klobukow'schen Schenkelapparat), welche mit Zu- und Abflussrohr für den Elektrolyten und einem Gasableitungsrohr versehen sind. Beide Hälften werden mit ihren metallischen Fassungen unter Zwischenlegung von Pergamentpapier aneinander festgeschraubt. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird in einen Kugelhahntrichter gegeben, der mit dem Zuflussrohr verbunden ist, der Abfluss der in konstantem Strom zugeleiteten Flüssigkeit erfolgt durch das mit Schraubenquetschhahn versehene Rohr. Auf dem Gasableitungsrohr ist ein T Rohr befestigt, durch dessen vertikalen, mit Kautschukstöpsel versehenen Arm ein Zuleitungsdraht aus Platin von 0,8 mm Stärke geht, während der horizontale Arm durch einen Kautschukschlauch mit dem horizontalen Arm des

T Rohres vom Gassammler verbunden ist. Dieser Gassammler ist ein mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossenes Fläschchen, durch dessen eine Bohrung das oben erwähnte T Rohr, durch dessen andere Bohrung eine bis auf den Boden reichende weitere Glasröhre geht, in welcher sich durch ein Schlauchstück abgedichtet eine engere Röhre auf- und abschieben lässt. Diese dient als Niveauröhre, um dem Druck der Flüssigkeit im Kugelhahntrichter einen gleich grossen Wasserdruck im Gassammler entgegenzusetzen. Die Gasentnahme aus dem Gassammler erfolgt dadurch, dass man nach dem Ausschalten des Stromes und Absperren des gaszuführenden Kautschukschlauches die Kapillare der Hempel'schen Gasbürette mit dem vertikalen Arm des T Rohres verbindet und durch die Niveauröhre Wasser aus einem höherliegenden Reservoir eintreten lässt.

Die experimentellen Untersuchungen wurden von Moog und Fraas ausgeführt und von Reindel wiederholt und ergänzt. In allen Fällen wurde mit 1 Ampère Stromstärke gearbeitet. Zur Ausführung der Gasanalysen dienten Hempel'sche Apparate.

Bei der Vornahme einer Elektrolyse wird die Flüssigkeit in den Kugelhahntrichter gegeben, die Niveauröhre des ganz mit Wasser gefüllten Gassammlers in die Höhe geschoben und bei geöffnetem Abflussrohr der Elektrodenraum gefüllt, bis die Flüssigkeit aus dem Abflussrohr austritt. Der andere Elektrodenraum wird auch gefüllt, der Strom geschlossen und die Flüssigkeit im ersten Elektrodenraum durchlaufen lassen, so dass der Ausfluss etwa tropfenweise statthat. Das Niveaurohr wird nach und nach entsprechend dem Sinken des Spiegels im Kugelhahntrichter und der entwickelten Gasmenge herabgeschoben, damit einerseits kein Uebertreten von Flüssigkeit ins Gasableitungsrohr, andererseits kein Austreten von Gas durchs Abflussrohr eintritt.

Nach Moog ergab:

Glycolsäure in konzentrirter Lösung: viel Formaldehyd, etwas Ameisensäure und CO_2, in verdünnter Lösung: wenig Formaldehyd, CO_2 und CO;

Gewöhnliche Milchsäure in neutraler Lösung: CO_2 und Acetaldehyd, in alkalischer Lösung: Crotonaldehyd;

Fleischmilchsäure: wie Milchsäure;

α-Oxybuttersäure: CO_2, Propionaldehyd und etwas Ameisensäure, α-Oxyisobuttersäure: CO_2, CO und Aceton;

Weinsäure als Kalisalz: saures Salz aus CO_2, viel CO, wenig Formaldehyd;

Hydracrylsäure: CO_2, CO, viel Harz und etwas Ameisensäure;

β-Oxybuttersäure: CO_2, CO, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe, viel Harz, Crotonaldehyd und etwas Ameisensäure;

Phenyl-β-Milchsäure: CO_2, Harz, Benzaldehyd.

Nach Fraas ergab:

Methylglycolsäure in konzentrirter Lösung: CO_2, Formaldehyd, Ameisensäure, Methylalkohol; in verdünnter Lösung: CO_2, CO, Formaldehyd, Ameisensäure, Methylalkohol;

Mandelsäure: CO_2, etwas CO, viel Benzaldehyd;

Glycerinsäure, wie Glycolsäure;

Phenylglycerinsäure, wie Mandelsäure;

Aepfelsäure: CO_2, CO, Acet- und Crotonaldehyd;

Traubensäure: CO_2, CO, Spuren eines Aldehyds;

Aethylweinsäure: CO_2, CO, wenig Ameisensäure.

Zur Darstellung von Amidophenolen und deren Derivaten geben die Farbwerke vormals Friedr. Bayer & Co. (D. R.-P. Nr. 75 260 vom 7. Febr. 1893 ab) folgende Vorschriften:

Allgemeine Methode der Reduktion. Die bei den unten einzeln aufgeführten Substanzen angegebenen Gewichtsmengen der Nitrokörper wurden in konzentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und die erhaltenen Lösungen in die Zelle eingefüllt, in welche der negative Pol eintauchte. Die Zellen standen in einem Gefäss, welches mit 75—90prozentiger Schwefelsäure gefüllt war, in welcher der positive Pol sich befand. Der zur Verwendung gelangte Strom besass eine Spannung von 4—6 Volt und die Stromstärke betrug 1—3 Ampère.

Die Reduktion war beendet, sobald eine Probe auf Zusatz von Wasser keinen Nitrokörper mehr abschied. Die Anordnung des Versuchs kann natürlich auch eine andere sein und die Stärke des elektrischen Stromes kann wesentlich variiren. Diese Methode der Reduktion lässt sich auf alle aromatischen Nitroverbindungen anwenden.

Es wurden bis jetzt folgende Nitrokohlenwasserstoffe reduzirt:

Nitrobenzol. Zur Reduktion wurde eine Lösung von 20 kg Nitrobenzol in 150 kg konzentrirter Schwefelsäure verwendet. Die Flüssigkeit erstarrt im Verlauf des Prozesses zu einem Brei farbloser Krystalle, welche über Asbest abgesaugt wurden und sich als das bekannte schwefelsaure p-Amidophenol erwiesen.

o- und m-Nitrotoluol. Auf 30 kg o-Nitrotoluol wurden zur Lösung 150 kg Schwefelsäure verwendet. Auch hier scheidet sich das entstehende schwefelsaure Amidokresol im krystallisirten Zustande

ab. Durch Umkrystallisiren aus einer konzentrirten Lösung von essigsaurem Natron in Wasser erhält man das Amidokresol, das sich als identisch mit dem bekannten (as-) o-Amido-m-kresol erwies, in reinem Zustande. Aus m-Nitrotoluol erhält man in gleicher Weise das Sulfat des bekannten (as-) m-Amido-o-kresols.

m-Dinitrobenzol. 10 kg Dinitrobenzol wurden in 150 kg Schwefelsäure gelöst. Das sich nach der Reduktion abscheidende schwefelsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen Blättern, die sich am Licht etwas violett färben.

Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid fuchsinroth. Der Körper ist identisch mit dem bekannten o-p-Diamidophenol.

Hierbei hat demnach nur eine der beiden Nitrogruppen in dem oben beschriebenen Sinne reagirt, die andere ist in normaler Weise reduzirt worden.

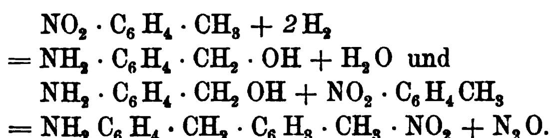
o-p-Dinitrotoluol. In analoger Weise, wie aus m-Dinitrobenzol o-p-Diamidophenol entsteht, geht das homologe o-p-Dinitrotoluol in das entsprechende Diamidokresol über. Die Reduktion wird hierbei zweckmässig bei etwas erhöhter Temperatur (Wasserbadtemperatur) vorgenommen. Wenn kein Dinitrotoluol mehr nachzuweisen ist, kühlt man den Zellinhalt gut ab, wobei derselbe zu langen Nadeln erstarrt, welche über Asbest abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Das Sulfat ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Das freie Diamidokresol schmilzt bei etwa 170°.

Wenn man nach einem Zusatzpatente (D. R.-P. Nr. 77806) an Stelle der Nitrokohlenwasserstoffe deren Carbonsäuren elektrolysirt, erhält man die entsprechenden Amidooxycarbonsäuren; benutzt man nach D. R.-P. Nr. 78829 Nitroamine der Benzolreihe, so erhält man Amidophenolderivate.

Ein Diphenylmethanderivat wird nach denselben Patentinhabern (D. R.-Pat. Nr. 75261 vom 19. Februar 1893 ab) durch elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung erhalten. Zu diesem Zwecke wird p-Nitrotoluol in der sechs- bis achtfachen Menge konzentrirter Schwefelsäure gelöst und die erhaltene Lösung am negativen Pol elektrolytisch reduzirt. Eine Abscheidung von Krystallen findel hierbei nicht statt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen krystallinischen Niederschlag absondert, der sich beim Erwärmen vollkommen in Wasser auflöst. Durch Eingiessen der Reaktionsmasse in die 2 bis 4fache Menge Eiswasser und Ab-

filtriren des ausgeschiedenen Niederschlages erhält man den neuen Körper in Form seines schwefelsauren Salzes, welches aus Wasser in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Erwärmen mit Alkalien erhält man daraus die freie Base, das Nitroamidophenyltolylmethan, welches sich aus seinen alkoholischen Lösungen in Form derber, orangerother Krystalle abscheidet, die bei 119 bis 120° schmelzen. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung der Base lieferten Werthe, die auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$ stimmten.

Die Bildung dieses Körpers lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 2H_2$$
$$= NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH + H_2O \text{ und}$$
$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH + NO_2 \cdot C_6H_4CH_3$$
$$= NH_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 + N_2O.$$

Hydrazoverbindungen entstehen nach *Straub* (D. R.-Pat. Nr. 79731), wenn aromatische Nitrokohlenwasser bei Gegenwart von Aetzkali oder anderen geeigneten Kaliverbindungen elektrolytisch reduzirt werden.

Rosanilin, Safranin, Chrysanilin und *p-Lenkanilin* sind von *A. Voigt* (Ztschr. für ang. Chemie 1894, S. 107) mit Erfolg elektrolytisch dargestellt. Das Verfahren ist zum Patente angemeldet, an obiger Stelle also noch nicht eingehend beschrieben.

Nach weiteren Versuchen von *Voigt* (Elektrochem. Ztschr. 1894, S. 167) wird Anilin bei der Elektrolyse einer konzentrirten essigsauren Lösung zu *Acetanilid*, einer verdünnten zu *Amidohydrochinon* oxydirt. Nitrobenzol wird in saurer Lösung zum grössten Theile zu Anilin, in alkalischer zu Azobenzol reduzirt.

Farbenveränderungen und andere Begleiterscheinungen, welche bei der Elektrolyse von mit Gelatine verdickten Lösungen *organischer Farbstoffe* auftreten, werden von Lehmann (Elektroch. Ztschr. 1894, S. 57) beschrieben.

Das Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften von *Schollmeyer* und *Dammeyer* (D. R.-Pat. Nr. 76853) bezweckt die Entfernung gelöster Eiweiss- und anderer Nichtzucker-Stoffe unter Vermeidung der Inversion der Säfte.

Den Gegenstand der Erfindung bildet die Anwendung löslicher Elektroden, welche in doppelter Weise durch die Elektrolyse Metall-Alkaliverbindungen geben. Als solche lösliche Elektroden haben sich praktisch vortheilhaft Zink- und Aluminium-Platten erwiesen, welche neben der Wechselwirkung der Produkte von Anoden- und

Kathoden-Wirkung auch durch die Produkte der Kathoden-Wirkung allein lösliche Metall-Alkaliverbindungen liefern, welche ausscheidend auf die Verunreinigungen der Säfte wirken.

Bei der technischen Ausführung des Verfahrens wird nach der Saftgewinnung im Vorwärmer oder einer Scheidepfanne durch ein System von Zink- oder Aluminium-Platten ein elektrischer Gleichstrom von einer Dichte von 7 bis 14 Ampère auf den Quadratmeter etwa 10 Minuten lang geschickt. Der so elektrolysirte Saft wird von dem entstandenen Niederschlage in geeigneter Weise durch Filtration (durch Filterpressen, Beutel-, Kork-Filter oder dergleichen) befreit und in üblicher Weise (Scheidung, Saturation u. s. w.) weiter verarbeitet. Hierdurch würden eventuell in dem Safte enthaltene Zinkverbindungen zerstört und das Zink ausgeschieden werden, so dass in die aus demselben gewonnenen Zuckerprodukte Zink nicht übergehen kann.

van der Weyde und Lugo (Oesterr. P. vom 24. März 1894) wollen heisse Zuckersäfte durch Elektrolyse mit Aluminiumelektroden oder mit Aluminiumanoden und Kohlekathoden reinigen. In 5 bis 10 Minuten soll durch das entstehende Thonerdehydrat der Saft vollständig gereinigt sein; die erforderliche elektromotorische Kraft beträgt 4 bis 5 Volt. Ueber die Stromdichte sind keine Angaben gemacht.

Die Verfahren zur Herstellung von Firniss (Pfanne, D. R.-P. Nr. 71493) und zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zum Zwecke der Gewinnung von Russ (Schneller und Wisse, D. R.-P. Nr. 74270) mögen wenigstens erwähnt sein. Nach dem letzteren Verfahren soll mit Strömen von nur 40000 Volt gearbeitet werden.

Bleichen und Desinficieren.

Kellner (D. R.-P. Nr. 77128 vom 23. Sept. 1893 ab) bringt ein Elektrodensystem in Vorschlag, welches in kurzer Zeit in jedem Bleichapparate angebracht werden kann. So wird dasselbe durch Fig. 146 in einem Papier-Holländer gezeigt, während es Fig. 147 in einem zum Bleichen von Textilstoffen geeigneten Apparate darstellt. Die Platten AA' u. s. w. werden durch Stäbe $BB'B^2$..... aus nichtleitendem Materiale in passender Entfernung von einander

gehalten und zu einem Blocke vereinigt. Zur Herstellung der Elektroden AA'... plattirt man Kupfer-, Tomback- oder Phosphorbronzebleche auf einer Seite mit Platinfolie, während sie auf der andern

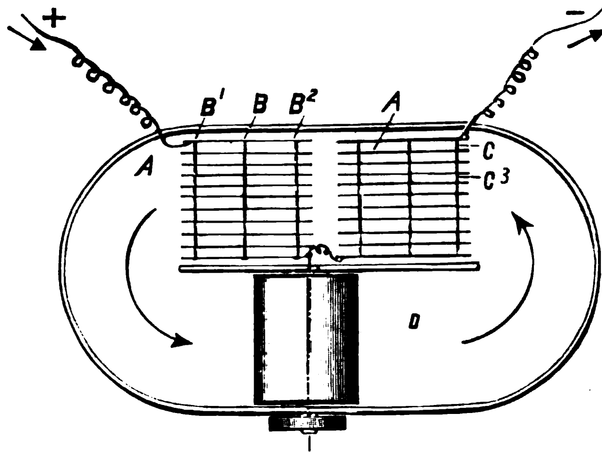


Fig. 146.

amalgamirt werden. An Stelle dieser Bleche können auch für gewisse Zwecke Kohleplatten Verwendung finden. Die Stäbe B... bestehen aus Hartgummi. Zur Aufrechterhaltung der Entfernung

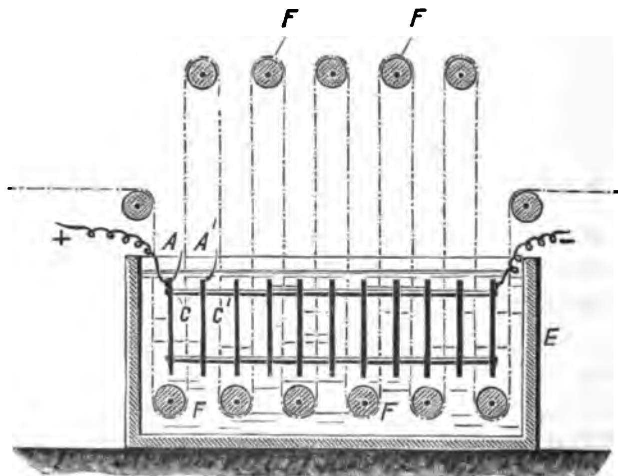


Fig. 147.

zwischen den Elektroden werden Glasrohrenden CC'... auf jene Stäbe geschoben.

Die betreffenden Apparate, z. B. der Holländer D oder die Kufe E werden mit Salzlösung gefüllt, innerhalb welcher im ersten

Falle die Papiermasse, im andern Falle das Gewebe durch Walzen *F* in Bewegung erhalten wird, während ein elektrischer Strom durch das Elektrodensystem geschickt wird.

Nach Kellner's Engl. P. Nr. 19542 von 1893 werden leitende Platten aus Metallblechen, welche auf einer Seite verplatinirt, auf der anderen amalgamirt sind, so in einem mit Kochsalzlösung gefüllten Gefässe angebracht, dass alle Platin- bezw. Quecksilberseiten nach einer Richtung zeigen. Die Abstände zwischen den Platten werden durch eingeklemmte Glasröhren, wie bei Akkumulatorplatten, aufrecht erhalten. Schliesslich wird die Platinseite der ersten Platte und die Quecksilberseite der letzten Platte mit den Polen einer Stromquelle verbunden. Diese Vorrichtung soll sich auch in den Bleichgefässen der Papierfabriken und anderer Chlor-Bleichereien anbringen lassen.

Ein anderer Apparat desselben Erfinders (Engl. Pat. Nr. 13723 von 1893) besteht aus einem Troge, in welchem die ebenfalls in Serien geschalteten Elektroden von Zellen umgeben sind. Eine Lösung von Alkalichloriden soll während der Elektrolyse mit grosser Geschwindigkeit durch diese Zellen geleitet werden.

Die elektrolytische Bleiche der Kellner Partington Paper Palp Co. zu Hallein bei Salzburg ist jetzt auf eine Leistungsfähigkeit von 20000 kg gebleichter Waare (s. g. Holzstoff für die Papierfabrikation) pro Tag angelangt.

Bezüglich derjenigen Bleichprozesse, welche Ozon als wirksame Substanz erzeugen und direkt verbrauchen, möge auf „Ozon" unter dem Kapitel Metalloide und besonders auf den dort erwähnten Vortrag von Frölich vor der deutschen elektrochemischen Gesellschaft verwiesen sein.

Ueber Hermites sogenannten Desinfektions- oder Sanitations-Prozess ist während des letzten Jahres in englischen und französischen Zeitschriften viel gestritten worden. Die vertrauenerweckendsten Berichte sprechen sich nicht günstig über das Verfahren aus. Ausser der Zerstörung gewisser übler Gerüche, wie sie sich durch verschiedene durchaus nicht kostspielige chemische Mittel ebenfalls erreichen lässt, sind augenscheinlich keine positiven Resultate dieses viel besprochenen Verfahrens zu ermitteln gewesen.

Färberei und Gerberei.

Auf beiden Gebieten ist wenig Neues zu verzeichnen. Ein patentirtes Verfahren der elektrischen Färberei von Skuzeck und Jelen (Oesterr. Priv. v. 4. Sept. 1893) ist in allen seinen Einzelheiten schon längst durch Goppelsroeder ausgeführt worden, dessen seit 1875 veröffentlichte Arbeiten jedem Interessenten wohl bekannt sein dürften.

In der Gerberei wird die Elektrizität leider dazu benutzt, den grossartigsten Humbug zu treiben. Verfasser dieses hat Gelegenheit gehabt, die amerikanischen und deutschen Gerbeverfahren in den bedeutendsten Etablissements praktisch kennen zu lernen; er hat sich ferner eingehend mit dem Verhalten von Gerbstoffen bei der Elektrolyse ihrer wässerigen Lösungen beschäftigt, kann aber nur die Ueberzeugung aussprechen, dass der angebliche Nutzen der Elektrolyse während der Gerberei auf einem unbegreiflichen Irrthum beruht oder zu den gröbsten Täuschungen gehört, welche je von Industrierittern für ihr unsauberes Geschäft benutzt sind.

Die Produkte der Elektrolyse der gewöhnlicheren Gerbstoffe sind alle der Art, dass jeder vernünftige Gerber alles aufbieten würde, dieselben aus seinen Gruben fernzuhalten.

Apparate und Apparattheile für verschiedene elektrolytische Arbeiten.

Apparate, welche für einen Spezialfall konstruirt sind, wurden bereits bei den einzelnen Produkten, für deren Herstellung sie dienen sollten, besprochen. Es bleiben also nur noch solche Vorrichtungen übrig, welche allgemeinerer Verwendbarkeit fähig sind oder bei deren Veröffentlichung auf einen Spezialfall nicht Bezug genommen wurde.

Elektroden.

Unser widerstandsfähigstes Anodenmaterial, die graphitähnliche, künstlich hergestellte, vielfach im Handel als elektrisch bezeichnete Kohle, mag auch das reinste, von anderen Stoffen fast freie kohlenstoffhaltige Material zu ihrer Fabrikation Verwendung gefunden haben, leidet an dem Uebelstande allmählichen Zerfalles während der Elektrolyse. Dieser Zerfall findet merkwürdiger Weise in wässerigen

Lösungen oft schneller statt als in bei hohen Temperaturen geschmolzenen Elektrolyten. Wenn nun auch Kohle in vielen Fällen nicht als unpolarisirbar angesehen werden darf, so scheint es doch, als ob die bei der Herstellung der Stäbe, Platten u. s. w. benutzten Bindemittel, wie Pech, Theer u. dgl., während des Brennens in den gebräuchlichen Feuerungen nicht vollständig genug zersetzt würden. Ein Zurückbleiben von Wasserstoff- und anderen Verbindungen des Kohlenstoffes in den Elektroden müsste ja allerdings die Widerstandsfähigkeit der letzteren gegen Chlor und andere im Momente der Ausfällung begriffenen Ionen wesentlich verringern. In der Erkenntniss dieser Thatsache nun sind einige Vorschläge zu verzeichnen, welche durch Erhitzen und durch chemische Mittel die leichter polarisirbaren Stoffe aus der Elektrodensubstanz entfernen sollen.

Liveïng's Vorschlag (Engl. Pat. Nr. 3743 u. 3744 von 1893) geht dahin, die Elektroden bei ihrer Herstellung in einer Chloratmosphäre zu erhitzen.

Castner (Engl. Pat. Nr. 19809 von 1893) erhitzt die nach gewöhnlichen Methoden hergestellten Stäbe, Platten u. s. w., nachdem sie in Holzkohlepulver eingepackt sind, auf elektrischem Wege. Ein Strom von 0,6—0,7 Ampère pro qmm Querschnitt bringt die Kohlestäbe in wenigen Minuten auf helle Weissgluth. Sie geben ein brennbares Gas ab und erleiden durch diese Erhitzung einen Gewichtsverlust von 3—7 Proz. Die Masse wird so von Kohlenwasserstoffen befreit, sie wird graphitähnlicher und widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse.

Girard und Street (D. R.-P. Nr. 78926 vom 10. Aug. 1893) wollen Kohleelektroden durch Erhitzen derselben im Lichtbogen ganz oder theilweise in Graphit verwandeln. Die hierzu erforderliche Temperatur zu erzeugen, wird nachstehend abgebildete Vorrichtung empfohlen.

A ist eine Kohlenelektrode, die in einer kräftigen doppelwandigen Kohlenfassung angeordnet ist. Die innere Fassung *B* wird von einem hohlen Träger *H* getragen, welcher durch die äussere Hülle *C* durchgeführt ist und in den Hohlraum *J* der Fassung mündende Oeffnungen *H* besitzt. Dieser Hohlträger *H* setzt sich durch Vermittelung eines Hahnes *E* in einem Rohre *F* fort. Diese Vorrichtung wird mit dem einen, das zu behandelnde Kohlen- oder Arbeitsstück *M* mit dem anderen Pol einer Stromquelle in Verbindung gesetzt. Man nähert die Vorrichtung derart dem Arbeitsstück, dass sich ein elektrischer Lichtbogen *N* entwickelt. Behufs Vermeidung der oxydirenden Einwirkung der Luft kann man durch Vermittelung

des Rohres *F* in den Zwischenraum *J* ein die Oxydation hinderndes Gas, wie Stickstoff, einleiten, so dass sich um den Lichtbogen herum eine entsprechende Atmosphäre bildet. Durch Hinbewegen der Vorrichtung an die verschiedenen Oberflächentheile des Arbeitsstückes, z. B. Platten *M*, durch Beschleunigung oder Verlangsamung dieser Bewegung kann man die verschiedenen Oberflächenstellen des Arbeitsstückes in geringerem oder grösserem Grade dem Einflusse der durch den elektrischen Bogen erzeugten Hitze auszusetzen (s. auch „Elektrothermische Vorrichtungen“).

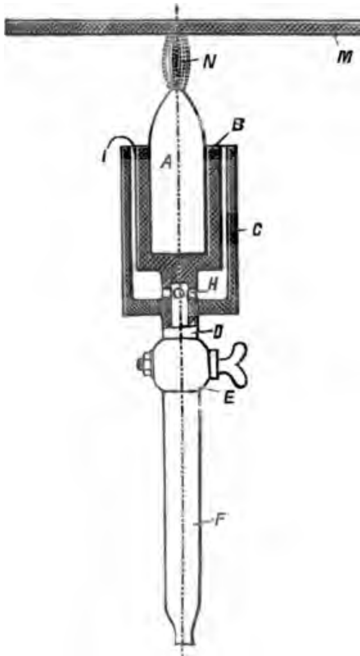


Fig. 148.

Eine Kohlenelektrode mit Metallkern soll sich nach Lyte (D. R.-P. Nr. 73364 vom 26. Juni 1893) zur Zersetzung geschmolzener Metallchloride eignen. Der Erfinder benutzt zu diesem Zwecke hohle Kohlenstäbe, welche unten geschlossen sind. Die Höhlung wird mit einem Metall vergossen, dessen Schmelzpunkt in der Nähe desjenigen des Elektrolyten liegt. Durch eine in das geschmolzene Metall eintauchende Metallstange wird der Elektrode der Strom zugeführt.

(Wird eine solche Kohle als Anode verwendet, so dürfte die Metallfüllung bald in Chlorid umgewandelt sein. Die Haltbarkeit solcher Elektroden wird durch diese Einrichtung ganz bedeutend herabgemindert werden. Als Kathoden eignen sich Kohlen in geschmolzenen Salzen überhaupt schlecht, ganz abgesehen davon, dass man zu diesem Zwecke billigeres Material zur Verfügung hat; s. auch Lytes Patente unter „Blei“, „Alkali und Chlor“.)

Die Vergrösserung der Oberfläche von Kohleelektroden wird nach Barnett (D. R.-P. Nr. 75221) dadurch erreicht, dass man Kohlestäbe oder Kohleplatten mit Baumwollsammet beklebt und letzteren einschliesslich des Klebmittels verkohlt. Er empfiehlt auch eine Verplatinirung solcher Kohlen. Zu letzterem Zwecke wird der Baumwollsammet vor der Verkohlung mit Platinlösung besprengt. —

Bei der Herstellung der Stäbe oder Platten wird ein Silberdraht in die Kohlemasse eingefügt, um einen bequemen Anschluss der Elektroden an die Leitungen zu ermöglichen.

Um nun das Abbrechen und die Corrosion derartiger in Elektroden eingelassener Leitungsdrähte zu verhindern, soll nach Armstrong (Engl. P. Nr. 4144 von 1893) die Elektrode eine kurze cylindrische, oben konisch sich zuspitzende Kappe erhalten, welche, fest an die Elektrode und den Leitungsdraht angepresst, die Verbindungsstelle von Elektrode und Leitungsdraht verstärkt.

An Stelle seiner früher patentirten, ganz aus Ferrosilicium bestehenden Anoden (D. R.-P. Nr. 68748), bringt Hoepfner solche aus Eisen mit Ferrosilicium-Ueberzug (D. R.-P. Nr. 77881) in Vorschlag. Eine Silicium enthaltende Schmelze wird zum Zwecke der Herstellung solcher Anoden in der Nähe des Schmelzpunktes des Eisens mit Eisenstäben als Kathoden und Kohlestäben als Anoden elektrolisirt.

Fitz-Gerald hat schon vor vielen Jahren für Elemente und elektrolytische Zersetzungszellen Bleisuperoxydelektroden vorgeschlagen. Er giebt nur ein neues Herstellungsverfahren für Platten aus diesem Materiale an. Eine feuchte Masse von Bleioxyden und Aetzalkalien wird in die gewünschte Form gepresst. Es bilden sich zunächst Plumbate oder Plumbite. — Während die Platten dann der Luft ausgesetzt werden, findet eine Zersetzung der anfänglich entstandenen Salze in Alkalikarbonate, Bleioxyde und Bleikarbonate statt. Nach beendigtem „Setzen“ der Masse, wie diese Vorgänge bezeichnet werden, folgt eine Auslaugung der löslichen Alkaliverbindungen durch wiederholtes Eintauchen in eine Magnesiumsulfatlösung und schliesslich eine elektrolytische Oxydation oder Reduktion des fest zusammenhängenden Rückstandes. Zur Erhöhung der Porosität sollen der oben genannten Mischung Sulfate der Alkalien zugesetzt werden, welche sich während des Auslaugens ebenfalls lösen.

Höflich's Anode aus basischen Zinksalzen (D. R.-P. Nr. 75556) ist selbst für die Zinkgewinnung, für die sie besonders empfohlen wird, ganz unbrauchbar.

Eine Elektrodenkonstruktion bezw. -Anordnung von Straub (D. R.-P. Nr. 73662) hat den Zweck, den Elektrolyten nach Bedarf abzukühlen oder zu erwärmen. Er erreicht dies auf folgende Weise:

a) In die Zersetzungsgefässe werden hohle Elektroden eingehängt, in denen das Temperirmittel zirkulirt. Dieser Fall bedarf kaum einer weiteren Erläuterung.

b) Die Elektrodenplatten werden so angeordnet, dass je zwei eine in sich geschlossene Zelle bilden, in welcher die Elektrolyse mit oder ohne Diaphragma vor sich gehen kann. Die Aussenwandungen dieser Zellen werden dann von dem Temperirmittel umspült.

Zu diesem Zwecke fügt man entweder je zwei Platten durch einen geeigneten Rahmen aus nichtleitendem Materiale, nöthigenfalls mit darin eingespannter Membran zusammen oder man setzt die Platten in Nuten, welche in den Seitenwandungen und dem Boden eines aus nichtleitendem Materiale bestehenden Gefässes vorgesehen sind. Je zwei Platten bilden dann mit dem Rahmen oder den Gefässwandungen eine Zersetzungszelle. Sämmtliche Zellen werden hintereinander geschaltet. Der Elektrolyt zirkulirt innerhalb dieser Zellen. Die Aussenwandungen derselben werden von dem Temperirmittel umspült.

Diaphragmen.

Zur Diaphragmenfrage, welche bekanntlich für die Chlor- und Alkaliindustrie von grösster Wichtigkeit ist, liefern nachstehende Mittheilungen über Untersuchungen mit gewöhnlichen und Pukall-schen Thonzellen von Häussermann und Fein (Ztschr. f. ang. Chemie 1894, S. 9) beachtenswerthe Beiträge.

Nachdem zunächst festgestellt worden war, dass eine Pukall'sche Zelle, wie sie von Seiten der königlichen Porzellanmanufaktur Berlin geliefert wurde, durch viertägiges Digeriren mit 15 prozentiger reiner Natronlauge bei 90° keine sichtbare Veränderung erlitten hatte und dass nach dieser Zeit nur ganz geringe Mengen von Thonerde und Kieselsäure in Lösung gegangen waren, wurde das Verhalten derartiger und gewöhnlicher Thonzellen bei der Elektrolyse einer 20 prozentigen Kochsalzlösung geprüft. Als Kathoden wurden zwei miteinander verbundene Eisenplatten von 34,5 qc wirksamer Oberfläche benutzt, während als Anoden sowohl Retortenkohle, als auch künstliche „elektrische" Kohle von 22 qc wirksamer Oberfläche dienten.

Die Widerstandsmessungen wurden bei verschiedenen Stromstärken und bei einer Temperatur von 15° und von 75° ausgeführt. Die Resultate der Messungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, wobei die Stromstärke in Ampère, die Spannung in Volt und der Widerstand in Ohm angegeben ist:

I. Pukall'sche Zelle . . .	t = 15°	Stromstärke	3,2	2,6	2,1	
		Spannung	3,15	3,0	2,85	
		Widerstand	0,96	1,15	1,35	
Retorten-Kohle . . .	t = 75°	Stromstärke	5,0	4,1	3,1	2,2
		Spannung	3,0	2,9	2,8	2,75
		Widerstand	0,6	0,71	0,87	1,3

II. Pukall'sche Zelle . . .	t = 15°	Stromstärke	3,2	2,6	2,1	
		Spannung	3,9	3,6	3,4	
		Widerstand	1,2	1.4	1,6	
Künstliche Kohle . . .	t = 75°	Stromstärke	5,2	4,2	3,2	2,2
		Spannung	4,3	4,1	3,85	3,5
		Widerstand	0,83	0,98	1,2	1,5
III. Gewöhnliche Thonzelle .	t = 15°	Stromstärke	3,2	2,6	2,1	
		Spannung	3,75	3,5	3,15	
		Widerstand	1,17	1,35	1,5	
Retorten-Kohle . . .	t = 75°	Stromstärke	5,2	4,1	3,1	2,2
		Spannung	3,25	3,2	3,1	3,0
		Widerstand	0,625	0,78	1,0	1,36
IV. Gewöhnliche Thonzelle .	t = 15°	Stromstärke	3,2	2,6	2,1	
		Spannung	4,3	3,95	3,7	
		Widerstand	1,34	1,5	1,76	
Künstliche Kohle . . .	t = 75°	Stromstärke	4,3	3,5	2,9	2,2
		Spannung	4,2	4,1	3,9	3,6
		Widerstand	0,97	1,2	1,34	1,63

Um die Ergebnisse besser übersehen zu können, sind dieselben umstehend graphisch dargestellt.

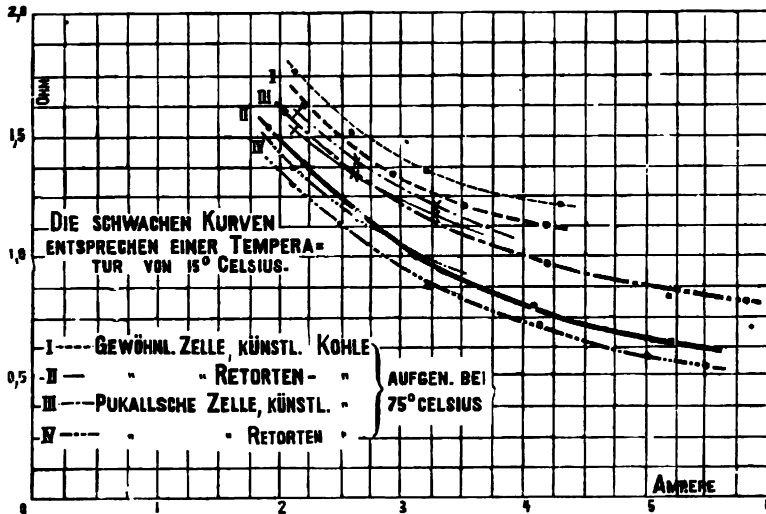


Fig. 149.

Beim Vergleich der Kurven ergiebt sich, dass der Widerstand der Pukall'schen Zelle mit steigender Temperatur geringer wird und dass dieselbe insbesondere bei Anwendung von Retortenkohle gün-

stigere Resultate ergiebt als die gewöhnliche Thonzelle, welcher sie an Haltbarkeit weit überlegen ist. Wenn auch auf Grund der in kleinem Maassstabe ausgeführten Versuche ein sicheres Urtheil darüber, wie sich die Pukall'sche Zelle bei der fabrikmässigen Gewinnung von Natronhydrat und Chlor auf elektrolytischem Wege bewähren wird, nicht gewonnen werden kann, so steht doch fest, dass das neue Material alle Beachtung seitens der interessirten Kreise verdient.

Abgesehen von einer Anzahl von Diaphragmen, welche schon mit Apparaten für die Alkali- und Chlorindustrie beschrieben wurden, sind noch folgende Neuerungen zu erwähnen.

Hoepfner's amerikanisches Patent Nr. 518065 vom 10. April 1894 bezieht sich auf die im D. R.-P. Nr. 58133 vom 29. Febr. 1889 bereits beschriebenen Diaphragmen aus nitrirten Faserstoffen oder Geweben.

Nach Riguelle erhält man poröse Zellen (D. R.-P. Nr 76704 vom 25. November 1893 ab) dadurch, dass man reines Asbestgewebe zuerst in siedendes Wasser taucht, dann allseitig mit einem Brei von Kaolin oder Porzellanerde überzieht, zwischen Walzen bringt, in Stücke schneidet, diese zu nahtlosen Hohlkörpern presst und solche schliesslich in Oefen wie Porzellan brennt.

Wiernick, obwohl er die gleichen Rohmaterialien verwendet, verfährt bei der Herstellung seiner Diaphragmen folgendermassen: Zwischen zwei oder mehrere Lagen eines Asbestgewebes bringt man dünne Schichten von Abestfaser, Kieselguhr, Kaolin u. dergl. Das ganze wird durch Druck oder sonstige Mittel zu einer dünnen Platte vereinigt.

Nach Silvey (U. S. A. P. Nr. 524843 vom 21. August 1894) werden Platten aus porösem Materiale an ihren Rändern mit einer gegen chemische und elektrolytische Einflüsse widerstandsfähigen Masse imprägnirt.

Die Diaphragmen von Parker (Engl. P. Nr. 6605 von 1893) bestehen aus Flussspath. Letzterer soll zu einer Wolle verarbeitet werden in derselben Weise, wie man Schlackenwolle herstellt. Aus der Flussspathwolle sollen dann papierähnliche, verfilzte oder zeugähnliche gewobene Massen oder Hohlkörper hergestellt werden, um in elektrolytischen Zersetzungszellen Verwendung zu finden.

In den folgenden beiden Patenten tritt neben dem Materiale ein eigenartiges Konstruktionsprinzip in den Vordergrund. Die Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning (D. R.-P. Nr. 73688 vom 11. Juni 1893 ab) versehen osmotische Diaphragmen auf einer

oder auch auf beiden Seiten mit jalousieartigen Streifen, welche aus dichtem, nicht osmotischem Material bestehen. Die Streifen der Jalousien sind schräg nach oben angeordnet, und zwar so, dass der tiefste Punkt eines Jalousiestreifens nicht höher liegt als der höchste Punkt des nächsten darunter liegenden Streifens.

Die Wirkung dieser Einrichtung beruht wesentlich darauf, dass die osmotische Platte durch die an ihr angebrachten Jalousien gegen die sich bildenden gasförmigen Zersetzungsprodukte geschützt wird, indem die sich bei der Elektrolyse bildenden Gasblasen durch die undurchlässigen Jalousien gezwungen werden, aufwärts zu steigen, und dass sonach ein verhältnissmässig dünnes, geringen Leitungswiderstand bietendes osmotisches Diaphragma doch eine ausreichende Trennung der Zersetzungsprodukte ermöglicht.

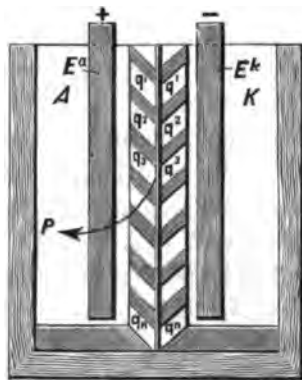


Fig. 150.

Nebenstehende Zeichnung zeigt einen Apparat mit vorstehend beschriebener Einrichtung mit zwei doppelseitig angebrachten Jalousiestreifen. *A* ist die Anoden-, *K* die Kathodenkammer, *P* die Asbestplatte, $q_1\, q_2\, q_3 \cdots q_n$ sind die schräg nach oben gerichteten Jalousiestreifen.

Nach dem Engl. P. Nr. 15276 von 1894 von Kiliani, Suter, Rathenau und den Elektrochemischen Werken, sowie nach

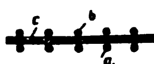

Fig. 151.

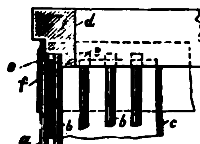

Fig. 152.


Fig. 153.


Fig. 154.


Fig. 155.


Fig. 156.


Fig. 157.

dem D. R.-P. Nr. 78732 von Pieper wird eine durchlässige Membran *c* (Pergament, Glaswolle, Asbestpappe u. dgl.) in der durch

Figuren 151—154 dargestellten Weise zwischen Glas- oder Porzellanstäbe *a*, *b* eingeklemmt. Letztere werden durch zwei Rahmen *d* und d^1 (Figur 155) oder bei grösseren Apparaten durch mehrere Rahmen *d*, d^1, d^2, d^3 zu Kasten vereinigt. Die Stäbe passen in Nuten *e* (Figur 157) dieser Rahmen ein und werden darin durch ein übergezogenes Gummi- oder Metallband *f* gehalten. Diese Diaphragmen können auch in liegender Stellung benutzt werden, so dass sie kanalartige Zellen im Elektrolysirgefässe bilden. In diesem Falle brauchen nur drei Seitenwände in der beschriebenen Weise mit durchlässiger Membran belegt zu werden, während die vierte, am Boden oder einer andern Gefässwand befestigte Seite aus Holz oder anderem geeigneten Materiale hergestellt wird.

Andreoli schliesslich bringt Diaphragmen aus porösem, leitendem Materiale, z. B. Kohle, in Vorschlag (Engl. P. Nr. 1661 von 1893 und U. S. A. P. Nr. 512266). Er verbindet dieselben mit Hülfe von Widerständen derartig mit der Stromleitung, dass dieselben neben den Hauptkathoden gewissermassen als Hülfskathoden mit geringer Stromdichte fungiren. Trotzdem nun die eine Seite eines solchen Diaphragmas mit der Anodenflüssigkeit, Lösungen der zu gewinnenden Hypochlorite und Chlorate, in Berührung ist, soll bei der beschriebenen Schaltung keine Reduktion (!) derselben stattfinden.

Verschiedene Hilfsapparate.

Die Regulirvorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten von Craney (D. R.-P. Nr. 77349 v. 9. Mai 1893 ab) besteht in einem an einem Waagebalken aufgehängten Gefässe, welches sich je nach dem spezifischen Gewichte der ablaufenden Flüssigkeit hebt oder senkt und damit den Ablauf verzögert oder beschleunigt.

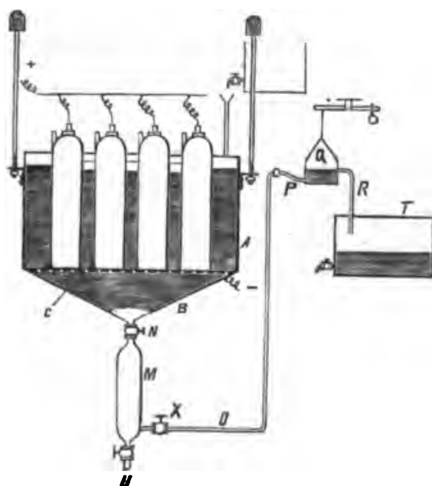


Fig. 158.

In nebenstehender Figur bezeichnet: *A* als Kathode dienendes Zersetzungsgefäss; *C* Siebboden, auf welchem die Anoden ruhen; *B* trichterförmigen Boden von *A*; *M* Schlammabscheider mit Ventilen *N*, *U* und

X; *O* Verbindungsrohr und *P* Schlauch zwischen *A* und dem schwebenden Gefässe *Q*, welches an einem Waagebalken mit Gegengewicht aufgehängt ist; *R* Ueberlaufrohr von *Q* nach dem Sammelbehälter *T*.

Dem Behälter *A* wird die zu elektrolysirende Salzlösung durch ein Zuflussrohr zugeführt. Die Aetzkalilauge fliesst durch *M*, *O*, *P* nach *Q* und von hier aus durch *R* nach *T* über. Ist dieselbe schwer, sinkt *Q* und die Lauge fliesst schneller; ist sie leicht, steigt *Q* und der Abfluss wird schwächer.

Sicherheitsapparate für elektrolytische Anlagen. Um der Explosionsgefahr bei elektrolytischen Prozessen vorzubeugen, bei denen sich brennbare Gase entwickeln, bringt Richardson (Engl. Pat. Nr. 19688 von 1893) über den betreffenden Zellen Zündvorrichtungen an. Die letzteren sollen in Gasflammen (Fig. 159), Vorrichtungen zur Erzeugung elektrischer Funken (Fig. 160) oder elektrischen Glühkörpern (Fig. 161) bestehen, welche auf dem Deckel der betreffenden Zellen in Rohren und anderen Gehäusen so angebracht werden, dass sie mit der Gefahrenquelle in Verbindung stehen. Ist nun Gelegenheit für die Bildung eines explosiven Gasgemisches vorhanden, so wird dasselbe zur Entzündung gebracht, ehe sich grössere, gefahrbringende Mengen davon gesammelt haben. —

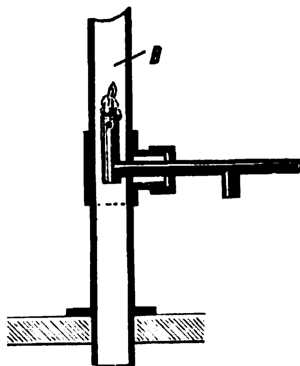


Fig. 159.

Demgegenüber weist Borchers auf die bekannte Erscheinung der umgekehrten Flammen und deren Verwerthung für diesen

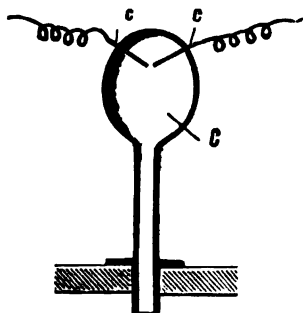


Fig. 160.

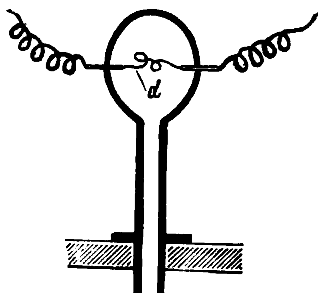


Fig. 161.

Zweck hin. Wenn man in einen weiten mit brennbaren Gasen angefüllten Raum, also in ein weites Gasleitungsrohr, durch ein enges

Rohr Luft einführt und an der Mündung des letzteren eine Entzündung veranlasst (Fig. 162), so brennt bekanntlich die Luft in dem

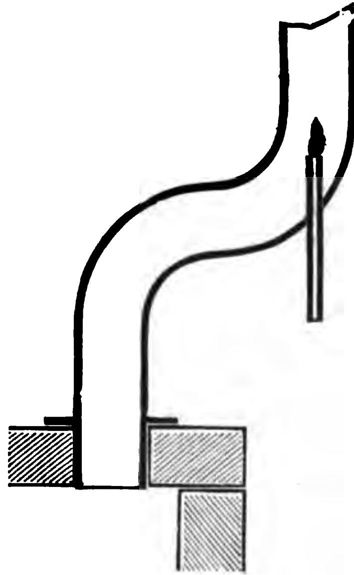


Fig. 162.

andern Gase. Unter Umständen dürfte dies der einfachste und billigste Zünder sein, der ausserdem den Vortheil hat, nicht patentirt zu sein.

Vollständige Zersetzungsapparate.

Das amerikanische Patent Nr. 522839 von Knöfler betrifft den in Deutschland schon seit längerer Zeit bekannten, nach Art der der Osmoseapparate und Filterpressen konstruirten Apparat.

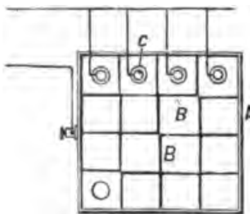


Fig. 163.

Um bei Benutzung cylindrischer Anoden *C* den Raum grosser eckiger, als Kathoden dienender Zersetzungsgefässe *A* besser ausnutzen zu können, sollen nach Roberts (U. S. A. P. Nr. 522619) letztere durch vertikal eingestellte Winkeleisen *B* in zahlreiche Zellen getheilt werden. Letztere stehen durch die nicht gedichteten Fugen ihrer Wandungen untereinander in Verbindung.

In Waite's Apparate (U. S. A. P. Nr. 523026 und Engl. P. Nr. 13756 von 1894) steht eine Glocke, innerhalb welcher die Anoden (Kohleblöcke) aufgehängt sind, auf einem mit Nut ver-

sehenen Steinzeug-Ringe. Innerhalb des Ringes liegt auf einer Asbestplatte eine Schicht Sand. Die Asbestplatte ruht auf mehreren Schichten Drahtgeflecht, welche von einem eisernen Ringe umfasst werden. Diese Drahtplatte bildet die Kathode. Die ganze Vorrichtung ist schräg in den Flüssigkeitsbehälter eingesetzt. In der Glocke wird die Flüssigkeit etwas höher gehalten als im Gefässe.

Die Kathode ist so angeordnet, dass dem Entweichen des Wasserstoffes oder anderer Gase die denkbar grössten Hindernisse in den Weg gelegt werden.

Der Apparat von Hurter, Auer & Muspratt (Engl.P. Nr. 19791 von 1893) ist in genau gleicher Konstruktion vor länger als 10 Jahren schon von Jablochkoff zur Zersetzung geschmolzener Salze vorgeschlagen.

Aeltere und neuere Zirkulationsvorrichtungen für die Elektrolyte werden eingehend von Schoop besprochen. (Zeitschr. f. Elektrot. und Elektrochemie 1894 Heft 11.)

Empfehlenswerthe Bücher und sonstige Veröffentlichungen des Jahres 1894.

1. Lehr- und Handbücher.

Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre von Dr. Wilhelm Ostwald, Professor der Chemie an der Universität Leipzig. Verlag von Veit & Comp., Leipzig. 1. Lieferung. (Vollständig in 8—10 Lieferungen gegen Ende 1894. Preis pro Lieferung 2 Mk.)

Die Lehre von der Elektrizität. Von Geheimrath Prof. Dr. G. Wiedemann-Leipzig. IV. Auflage. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn. Braunschweig 1894.

Roscoe-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der Chemie. (Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1894) liegt in zehnter, von Geheimrath Professor Dr. Alexander Classen bearbeiteter Auflage vor.

Anleitung zu elektrochemischen Versuchen. Von Dr. Felix Oettel. Verlag von Craz & Gerlach, Freiberg. Preis 4 Mk.

Elementares Lehrbuch der technischen Mechanik. Von Oskar Hoppe, Professor a. d. Kgl. Bergakademie Clausthal. Verlag von Arthur Felix, Leipzig, 1894.

Probirbuch von Bruno Kerl, Geh. Bergrath, Professor a. d. Kgl. Bergakademie Berlin. II. Auflage. Verlag von Arthur Felix, Leipzig, 1894.

Legir- und Löthkunst. Von Dr. F. Wüst. VI. Auflage. B. F. Voigt, Weimar 1894. Preis 2,50 Mk.

2. Abhandlungen und Broschüren.

Ueber die chemische Natur der Metalllegirungen hat Herr Dr. F. Foerster in der „Naturwissenschaftlichen Rundschau" (IX, Nr. 36, 37, 39 und 41) eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht, von denen jetzt ein Sonderabdruck erschienen ist.

Ueber die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung von Bleichmitteln und Alkalien. Von Dr. Karl Kellner, Hallein. Herausgegeben von der Firma Siemens & Halske (Wien).

3. Jahrbücher und Kalender.

Kerpeley's Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik und der übrigen metallurgischen Gewerbe der Jahre 1890/91. Herausgegeben von Theodor Beckert, Direktor der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg. 27. u. 28. Jahrgang. Leipzig 1895, Arthur Felix.

Jahrbuch der Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer. III. Jahrgang (1893). Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1894. (Preis: in Leinwd. geb. 15 Mk., in Halbfrz. geb. 16,50 Mk.)

The Mineral Industry, its statistics, technology and trade. Von R. P. Rothwell. II. Band. Scientific Publishing Co., New-York 1894. Preis (D. 5 =) 21 Mk.

Fehland's **Ingenieur-Kalender** für 1895; herausgegeben von Th. Beckert und A. Polster. Verlag von J. Springer, Berlin.

Berg- und Hüttenkalender für 1895. Verlag von G. D. Bädeker, Essen.

Uppenborn's **Kalender für Elektrotechniker** für 1895. Verlag von R. Oldenbourg, München und Leipzig.

Autoren-Register.

Sach-Register.

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

Jahrbuch der Elektrochemie.

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1895.

Im wissenschaftlichen Theile

bearbeitet von

Dr. W. Nernst,
o. Professor an der Universität Göttingen,
Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Im technischen Theile

bearbeitet von

Dr. W. Borchers,
Lehrer an der kgl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg.

II. Jahrgang.

Halle a. S.,
Verlag von Wilhelm Knapp.
1896.

Vorwort.

Die überaus wohlwollende Aufnahme, welche der erste Band dieses Jahrbuches gefunden hat, erleichterte uns die Bearbeitung des zweiten Bandes in hohem Grade. Wir haben uns bemüht, den Bericht in der angefangenen und von unseren Fachgenossen durchweg gebilligten Weise fortzusetzen. Nur einem der öffentlich und privatim geäusserten Wünsche konnten wir nicht wesentlich besser nachkommen, als dies im ersten Bande unseres Jahrbuches schon geschehen war; dieser Wunsch ging dahin, es möge mehr Kritik geübt werden. Gewiss erkennen wir an, dass neben der Hauptaufgabe unseres Berichtes, das in vielen Zeitschriften zerstreut veröffentlichte Material in möglichst kurzer Zeit zu sammeln und zu ordnen, auch nicht ausser Acht gelassen werden darf, beim Sammeln und Ordnen nach Möglichkeit Unbrauchbares auszuscheiden oder zu kennzeichnen. Es ist dies auch im ersten sowohl wie in diesem Bande nach besten Kräften geschehen, aber aus allen Veröffentlichungen kann man doch nicht sofort den thatsächlichen Werth eines Verfahrens oder Apparates erkennen. Besonders die für die Technik bestimmten Vorschläge bedürfen oft einer langen Prüfung und unermüdlicher Geduld, um aus verheissungsvollen Laboratoriumsversuchen erfolgreich in den Grossbetrieb übertragen zu werden. Wir halten uns für verpflichtet, da, wo auch nur die schwächste Möglichkeit für einen Erfolg vorhanden ist, mit unserer Kritik möglichst zurückzustehen. Denn ein erspriessliches Zusammenarbeiten von Theorie und Praxis zu begünstigen, gehört nicht minder zu den Aufgaben unseres Jahresberichtes, und da müssen wir auch dem Unscheinbaren Zeit zur

Entwicklung gestatten, wenn es nicht den Stempel des Unwahren oder Unechten direkt auf der Stirn trägt.

Wir übergeben nun auch diesen Band der Oeffentlichkeit mit der dringenden Bitte an alle unsere Fachgenossen, uns in der erfolgreichen Weiterführung dieser Berichte wie bisher, so auch in Zukunft durch Rathschläge und Mittheilungen, sowie durch Zusendung von Abdrücken oder Quellenangaben ihrer Veröffentlichungen freundlichst zu unterstützen.

Die Verfasser

Nernst. Borchers.

Inhalts-Verzeichniss.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

II.

Spezielle und Technische Elektrochemie.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

Allgemeines.

Von dem regen Leben, das gegenwärtig auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Elektrochemie herrscht, legt der reiche Büchermarkt dieser Disziplin ein beredtes hocherfreuliches Zeugniss ab. So erschien im Berichtsjahre ein Grundriss der Elektrochemie von Hans Jahn (Wien bei Hölder, 311 S.); dieses vom modernen Standpunkte verfasste Werk wird besonders wegen der exakten mathematischen Behandlungsweise und durch seine zahlreichen Anwendungen der mathematischen Entwicklungen von Nutzen sein. — Zur Orientirung über die Grundprinzipien der neueren Elektrochemie kann ferner das von M. Le Blanc verfasste Lehrbuch der Elektrochemie (Leipzig bei O. Leiner, 226 S.) warm empfohlen werden, um so mehr, als der Autor ja bekanntlich lebhaften Antheil an der Entwicklung dieser Wissenschaft genommen hat. — Eine kürzer gehaltene Theorie elektrolytischer Vorgänge hat F. Vogel (Halle bei W. Knapp, 136 S.) veröffentlicht.

Besonders werthvoll für den Lehrer der Elektrochemie wegen der zahlreichen darin beschriebenen Vorlesungsversuche ist das interessante Werkchen von F. Lüpke (Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie auf experimenteller Basis, Berlin bei Springer, 150 S.); der Autor hat es verstanden, den Gegenstand in stetem Anschluss an eingehend beschriebene und leicht zu wiederholende Versuche anschaulich und leicht verständlich zu behandeln.

Ueber die ältere Geschichte der Elektrochemie findet man eingehende Belehrung in einem umfangreichen Werke von W. Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre (Leipzig bei Veit & Comp. 1896, 1148 S.); dies Werk ist besonders werthvoll, weil es die wichtigsten Stellen aus den Originalarbeiten wörtlich bringt und so gleichsam eine „elektrochemische Anthologie“ bildet.

Die nachfolgende Zusammenstellung der Originalarbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Elektrochemie dürfte deutlich zeigen, dass die Behandlung der Probleme dieses Gebietes immer

wieder neue überraschende Aufschlüsse bringt, dass wir also noch weit davon entfernt sind, von einer mehr als vorläufigen Lösung der Probleme des Galvanismus oder auch nur der Volta'schen Kette zu sprechen. Es möge dies hier betont werden, weil nach der Ueberzeugung des Referenten eine allgemeine Annahme der neuerdings vielfach geäusserten Anschauung, es könnte nunmehr von einer definitiven Lösung des Volta-Problems gesprochen werden, die Gefahr mit sich bringt, dass eine lebensfrische Wissenschaft, an deren Entwicklung Viele mit Freude arbeiten, einer frühzeitigen Stagnation anheimfällt.

Elektrolytische Leitfähigkeit und Dissociation.

Die im Nachfolgenden angegebenen Leitfähigkeiten beziehen sich, wo nichts anderes bemerkt ist, auf das übliche Maass, nämlich der Leitfähigkeit des Quecksilbers von Null Grad als Einheit; es wäre zu wünschen, dass von dieser in den klassischen Untersuchungen Kohlrausch's durchgeführten Einheit nicht unnöthig abgewichen würde, es sei denn, dass einmal durch eine allgemeine Uebereinkunft eine andere Wahl getroffen wird.

Die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl Salze des Thalliums, Bleis, Kupfers, Kobalts, Nickels und der Uebermangansäure hat E. Franke[1] gemessen; einen Auszug aus diesen Zahlen geben die nebenstehenden Tabellen. Darin ist v das Volumen der Lösung in Litern, die ein elektrochemisches g-Aequivalent enthält; die Zahlen bedeuten molekulare Leitfähigkeiten und sind mit 10^{-7} zu multipliziren, um sie auf das übliche Maass (Leitfähigkeit von $Hg=1$ gesetzt) zu reduziren; alle Messungen sind bei 25° ausgeführt. — In einer zweiten Abtheilung theilt Franke seine an organischen Säuren, speziell besonders sorgfältig hergestellten Präparaten von Fettsäuren, angestellten Messungen mit.

In einer Bemerkung zu obiger Arbeit theilt J. H. Loven[2] mit, dass er die Uebermangansäure bereits vor mehreren Jahren untersucht habe; nachstehend sind seine (neuberechneten) Werthe verzeichnet, die sich ebenfalls auf 25° beziehen:

$v=$ 2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda=$315	332	348	354	361	368	373	378	378	376.

1) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 463.
2) Jb. **17.** 375.

Der Umstand, dass Verfasser höhere Werthe als Franke erhielt, ist nach seiner Meinung darauf zurückzuführen, dass er möglichst schwach platinirte Elektroden zur Messung benutzt und so einer Zersetzung der Uebermangansäure nach Möglichkeit vorgebeugt hat. — Von Interesse ist ferner die Beobachtung, dass Uebermangansäure auch bei blanken Platinelektroden ein gutes Telephonminimum liefert (wahrscheinlich werden die Elektroden durch Uebermangansäure so stark mit Sauerstoff beladen, dass sie für die Widerstandsmessung hinreichend polarisationsfrei werden. D. Ref.).

Salze des Thalliums.

v	TlF	$TlNO_3$	TlH_2PO_4	$^1/_3 Tl_3PO_4$	$^1/_2 Tl_2SO_4$	$^1/_2 Tl_2Se_2O_4$
16	—	—	—	—	95,0	—
32	108,7	120,7	—	—	106,1	104,3
64	113,1	125,5	90,9	—	115,3	113,2
128	116,0	129,1	94,8	99,9	123,1	121,0
256	118,4	131,4	97,9	110,5	129,7	126,4
512	120,2	133,2	99,9	115,3	134,2	130,0
1024	122,0	133,8	102,0	115,3	137,3	133,4

Salze des Bleis, Nickels, Kobalts, Kupfers.

v	$^1/_2 PlCl_2$	$^1/_2 Pl(NO_3)_2$	$^1/_2 NiCl_2$	$^1/_2 CoCl_2$	$^1/_2 CoSO_4$	$^1/_2 Cu(NO_3)_2$
16	—	91,9	—	—	—	93,0
32	93,6	101,2	100,6	100,5	62,4	98,7
64	103,9	109,5	106,9	105,3	72,4	104,3
128	112,9	116,1	111,0	110,3	81,9	108,9
256	121,1	122,2	115,0	114,0	91,7	111,8
512	127,1	125,9	117,8	116,8	100,6	112,9
1024	133,1	127,1	119,2	118,7	108,0	114,9

Permanganate.

v	$AgMnO_4$	$NaMnO_4$	$^1/_2 CaMnO_4$	$HMnO_4$
32	—	—	—	—
64	106,3	97,4	97,2	345,2
128	109,4	100,4	101,4	346,6
256	110,9	101,8	104,9	346,1
512	112,0	104,6	108,8	343,9
1024	112,7	105,8	111,7	342,8

Von A. E. Baur[1] ist die Leitfähigkeit einiger Terazolverbindungen gemessen worden, ferner diejenige einiger Cäsium- und Rubidiumsalze. Die Ionenbeweglichkeiten dieser beiden Metalle berechnen sich hieraus (bei 25°) zu

$$Rb = 76{,}0, \quad Cs = 78{,}7 \quad \times 10^{-7}$$

In einer Arbeit über Lösungs- und Dissociationswärmen theilt R. Rudolphi[2]) die Leitfähigkeiten von verdünnten Lösungen einiger Silbersalze und Natriumsalze bei Temperaturen von 25 bis 60° mit.

Die Leitfähigkeit wässeriger Kohlensäure hat W. F. Knox[3] untersucht, und zwar bei Sättigungsdrucken von $^1/_{40}$ bis 2 Atmosphären. Die erhaltenen Zahlen sind relativ klein und der Quadratwurzel aus der Konzentration der gelösten Kohlensäure proportional, letztere verhält sich also wie eine sehr schwache Säure. — Leitet man gewöhnliche Luft durch kohlensäurefreies Wasser, so muss die Leitfähigkeit desselben um ca. $0{,}56 \times 10^{-10}$ in Folge der aufgelösten Kohlensäure steigen; dies erklärt den grossen Einfluss der Luft auf reines Wasser, den Kohlrausch und Heydweiller (dies Jahrbuch 1894 S. 14) gefunden haben. — Auffällig ist, dass, wenn man CO_2 durch reines Wasser leitet und erstere dann durch Hindurchleiten von CO_2- freier Luft wieder entfernt, die Leitfähigkeit des Wassers höher bleibt, als sie anfänglich war.

Im Folgenden sind die Werthe des Autors, die sich auf den Molekulargehalt an CO_2 von $m = 0{,}00225$ bis $m = 0{,}1908$ erstrecken, mit älteren Beobachtungen von Pfeiffer, die sich auf höhere Konzentrationen beziehen, zusammengestellt.

Molekulare Leitfähigkeit von CO_2 für $t = 12{,}5°$.

m	$\lambda \times 10^{-10}$	m	$\lambda \times 10^{-10}$
0,00225	2930	0,1297	345,6
0,00337	2290	0,1634	306,6
0,00977	1267	0,1908	283,4
0,0182	917,2	0,3037	211,4
0,0317	697,2	0,3792	197,8
0,0448	585,8	0,6077	157,2
0,0673	480,0	0,7181	143,2
0,0940	394,8	0,8119	134,7
0,0963	401,6		

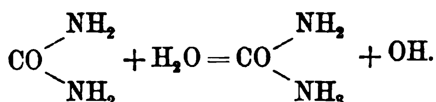
1) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 183 (1895).
2) Zeitschr. physik. Chem. **17.** 277 (1895).
3) Wied. Ann. **54,** 44 (1895).

Die Drucke der gelösten Kohlensäure liegen zwischen 17 mm und 25 Atm. Uebrigens dürften die Werthe von *m* nicht ganz sicher sein, da sie aus den Drucken nach älteren (nach neueren Messungen nicht sehr genauen) Angaben Bunsen's über den Absorptionskoëffizienten von Kohlensäure berechnet sind. [Vergl. Naccari und Pagliari, Nuov. Cim. [3] **7.** (1880).]

Von Hans Jahn[1] sind (in Gemeinschaft mit E. Schröder) die Leitfähigkeiten von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden. Innerhalb des untersuchten Intervalls (10 bis 40°) ändert sich der Dissociationszustand dieser Säuren nur sehr wenig mit der Temperatur; die beobachtete starke Zunahme der Leitfähigkeit ist also wesentlich auf die Abnahme der Ionenbeweglichkeit zurückzuführen. Demgemäss ergeben sich (in Uebereinstimmung mit älteren von Arrhenius ausgeführten Messungen und Rechnungen) die thermodynamisch berechneten Dissociationswärmen in allen Fällen sehr klein.

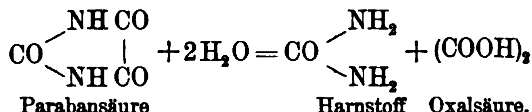
Von R. W. Wood ist der Dissociationsgrad einiger Elektrolyte (KCl, NaBl, CCl_2HCOOH, CCl_3COOH) bei Null Grad mittelst der Leitfähigkeit gemessen worden; er ergab sich nur äusserst wenig von dem bei Zimmertemperatur gefundenen verschieden.

In einer Arbeit, „die Affinitätsgrössen der Ureïde und Isonitrosoderivate" theilt P. Trübsbach eine Reihe Messungen über die elektrische Leitfähigkeit dieser Stoffe mit. Harnstoff leitet, jedoch sehr schwach; seine Ionen sind vermuthlich (nach Anologie mit Ammoniak)



$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + H_2O = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_3} + OH.$$

Sehr eigenthümlich verhält sich die Parabansäure; nach ihrer Leitfähigkeit ist sie keine Säure, sondern ein salziger Körper, der sich leicht hydrolytisch spaltet und dann auf Kosten der entstandenen Oxalsäure stark sauer reagirt:



$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\,CO}{NH\,CO} + 2H_2O = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + (COOH)_2$$

Parabansäure — Harnstoff — Oxalsäure.

Die Parabansäure wäre also richtiger als Oxalylharnstoff zu bezeichnen. Auf die anderen Ergebnisse obiger Untersuchung, die

1) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 72 (1895).

mehr auf rein chemischem Gebiete liegen, kann hier nicht näher eingegangen werden.

In einer Arbeit „über die Affinitätskonstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren“ theilt R. Wegscheider[1] einige Berechnungen über die elektrolytische Dissociation der Hemipinsäure sowie anderer zweibasischer und Ester-Säuren mit; die im Einzelnen gewonnenen Resultate sind mehr von rein chemischem Interesse.

Die elektrische Leitfähigkeit von Dichlorfluoressigsäure hat F. Swarts[2] untersucht; sie ist stärker als Trichloressigsäure und gehört daher zu den bestleitenden Säuren; die molekulare Leitfähigkeit einer 0,5 = normalen Lösung beträgt z. B. 2023, diejenige einer $^1/_{1000}$ normalen Lösung 3564; für $^1/_{1000}$ normales dichlorfluoressigsaures Natrium ergab sich 853 (alle Zahlen $\times 10^{-8}$).

Ueber die geometrischen Eigenschaften der Leitfähigkeitskurven von Säuren, speziell bezüglich der Lage des Wendepunktes, hat Fr. Swarts[3] einige kurze Betrachtungen angestellt.

Für die Berechnung des chemischen Gleichgewichts von Ionenreaktionen und demzufolge auch für viele elektrochemische Betrachtungen sind von hoher Wichtigkeit die von A. A. Noyes und E. G. Abbot[4] erhaltenen Resultate, welche die Prinzipien der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen auf die Ermittelung ihres Dissociationszustandes anwandten. Sie fanden, dass das Produkt der beiden Ionen eines binären Elektrolyts nicht in einem konstanten Verhältnisse zur Menge des undissociirten Salzes steht; das Gesetz der chemischen Massenwirkung erleidet hier eine (allerdings oft wegen der Kleinheit der Abweichungen zu vernachlässigende) Ausnahme. [Möglicher Weise ist diese Abweichung darauf zurückzuführen, dass durch das elektrostatische Feld der Ionen (vgl. diesen Bericht 1894 S. 24) der osmotische Druck der letzteren geändert wird (D. Ref.).] Wohl aber hat bei einer gegebenen Menge des nichtdissociirten Salzes das Produkt der Ionen einen konstanten, d. h. von ihrer relativen Menge unabhängigen Werth. Die beiden Löslichkeitsprinzipe, nämlich dass erstens beim Löslichkeitsgleichgewicht eines Salzes die Menge des nichtdissociirten Bestandtheiles konstant ist, und dass zweitens das Produkt der Ionen ebenfalls konstant ist, gelten also uneingeschränkt.

1) Sitzungsbericht der Wiener Akademie 1895 I; Monatsheft f. Chemie **16.** 153 (1895).

2) Mém. Akad. Belgique **51.** (1895); ref. Zeitschr. f. physik. Chemie **17.** 751 (1895).

3) Zeitschr. physik. Chemie **16.** 118.

4) Zeitschr. physik. Chemie **16.** 125.

— Von Wichtigkeit ist ferner, dass der Grad der elektrolytischen Dissociation sich gleich gross ergiebt, ob man ihn aus der Leitfähigkeit oder aus Löslichkeitsversuchen ableitef.

Bei früheren Untersuchungen hatten Kohlrausch und Heydweiller (dies Jahrbuch 1894, S. 14) bemerkt, dass reines Wasser durch einen konstanten Strom eine merkliche Zunahme der Leitfähigkeit erfährt; dieselben Erscheinungen haben sie nunmehr[1] auch bei verdünnten Salzlösungen beobachtet, wo sie sich allerdings sehr einfach aus der elektrolytischen Zerlegung des Salzes in die viel besser leitende Basis und Säure erklärt. Nach einiger Zeit des Stromdurchganges beobachtet man hier häufig wieder eine Zunahme des Widerstandes; letztere ist so zu deuten, dass die in der Mitte zwischen den Elektroden befindliche Lösung immer mehr in Folge der Ionenwanderung vom Salze befreit wird.

Wahrscheinlich sind die bei sehr reinem Wasser beobachteten Erscheinungen ähnlich zu erklären; entweder werden die Spuren noch vorhandener Salze in Säure und Basis zerlegt, oder aber es bilden sich besserleitende Wasserstoff- oder Sauerstoffverbindungen, die nach Aufhören des Stromes allmählich wieder verschwinden.

Die gleichen Vorgänge sind unabhängig von Kohlrausch und Heydweiller auch von E. Warburg[2] in einer ausführlichen Arbeit „Ueber elektrische Leitung und Konvektion in schwach leitenden verdünnten Lösungen“ untersucht worden; als Elektrolyte wurden ausser wässerigen Lösungen auch Stoffe wie Anilin, Amylalkohol und dgl. benutzt, die ebenfalls bedeutende Widerstandsänderungen zeigten. In allen Fällen scheinen letztere wesentlich auf durch die Ionenwanderung bedingte Konzentrationsänderungen der gelösten Elektrolyte zurückzuführen zu sein; es kann daher kaum zweifelhaft sein, dass auch die äusserst geringe Leitfähigkeit von Stoffen, wie Xylol, Benzol und dgl. elektrolytischer Natur ist. Wichtig ist auch, dass man zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen keine neuen Begriffe, wie „elektrische Diffusion“ u. s. w. einzuführen braucht, vielmehr erweisen sich die Anschauungen über die elektrolytische Leitung auch hier vollkommen ausreichend. — Auf viele interessante Einzelheiten wie auch auf die von Warburg gegebene Erklärung der Konvektionserscheinungen (Strömungen in schwach leitenden und mit sehr hohen Potentialdifferenzen elektrolysirten Flüssigkeiten) kann hier nicht näher eingegangen werden.

---

1) Wied. Ann. **54.** 385 (1895).
2) Wied. Ann. **54.** 396 (1895).

Das im Vorstehenden besprochene Phänomen, dass der Widerstand schlecht leitender Flüssigkeiten in Folge Stromdurchgangs sich erheblich verringern kann, scheint auch bei den Messungen mitgespielt zu haben, die Gin und Leleux[1] über den elektrischen Widerstand von wässerigen Zuckerlösungen mittheilen. Die Autoren benutzen die elektrometrische Methode von Lippmann und geben an, dass der Widerstand schlechter Leiter nach einiger Zeit kleiner ist als der zu Beginn des Stromschlusses gemessene Werth, suchen diesen Effekt aber (in wenig wahrscheinlicher Weise) auf eine durch den Strom erzeugte Vergrösserung der elektrolytischen Dissociation zurückzuführen, die nach Oeffnung des Stromes noch eine gewisse Zeit andauern soll. Da ferner gar keine Garantie vorliegt, dass die Autoren etwas Andres als den Einfluss zufälliger Verunreinigungen ihres Wassers oder ihres Zuckerpräparats gemessen haben, so kann auf eine Mittheilung ihrer weiteren Messungen (die sich auf den Einfluss der Konzentration und der Temperatur beziehen) verzichtet werden.

Für die Theorie der elektrolytischen Dissociation versprechen die im Nachfolgenden mitgetheilten Betrachtungen und Rechnungen von hoher Wichtigkeit zu werden.

Für die Beziehung zwischen der Konzentration der Ionen eines binären Elektrolyts und derjenigen der nicht gespaltenen Salzmoleküle C sollte bekanntlich nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung die Formel

$$(1) \qquad \frac{c^2}{C} = \text{const.}$$

gelten; beträgt der Dissociationsgrad α und ist m der Molekulargehalt der Lösung an Salz, so wird

$$c = m\alpha \text{ und } C = m(1-\alpha)$$

und es wird

$$(2) \qquad \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} = \text{const.}$$

Nach Arrhenius ist nun der Dissociationsgrad (dieser Bericht 1894 S. 7)

$$(3) \qquad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

worin λ die molekulare Leitfähigkeit der Lösung und λ_∞ diejenige bei sehr grosser Verdünnung bezeichnet. Führt man (3) in (2) ein, so erhält man die von Ostwald aufgestellte Formel.

1) Compt. rend. **120.** 917 (1895).

Dieselbe stimmt für schwach dissociirte Säuren oder Basen, versagt aber in allen andern Fällen, z. B. bei allen Neutralsalzen. Der Grund dieser Abweichung ist noch nicht aufgeklärt, sie hängt offenbar innig mit der S. 8 erwähnten Abweichung vom Massenwirkungsgesetz zusammen. Die theoretische Deutung dieses sonderbaren Verhaltens der Elektrolyte gehört zweifellos zu den wichtigsten Aufgaben der wissenschaftlichen Elektrochemie und sie ist unbedingt nothwendig für eine künftige exakte Behandlung der elektrolytischen Dissociation.

Es ist nun von höchstem Interesse, dass im vergangenen Jahre wenigstens eine empirische Beziehung gefunden worden ist, die sehr viel besser stimmt als die theoretische Ostwald'sche Formel. Von M. Rudolphi[1] wurde nämlich bemerkt, dass die Formel

$$\frac{\sqrt{m}\,.\,\alpha^2}{1-\alpha} = \text{const.} = k \tag{4}$$

wesentlich besser, als Gleichung (2) stimmt; die Konstante k obiger Gleichung erwies sich bei Molekulargehalten 0,2 bis 0,01 für viele stark dissociirte Säuren uud Basen als von der Konzentration unabhängig; da der Dissociationsgrad der Elektrolyte bekanntlich mit der Temperatur nur sehr wenig veränderlich ist, so ist diese Konstante auch von der Temperatur kaum abhängig. Rudolphi hat mit grosser Sorgfalt das vorliegende Material nach seiner Formel berechnet und übersichtlich in Tabellen zusammengestellt.

Als Beispiel sei folgende Tabelle für Silbernitrat angeführt:

$1/m$	α	$\frac{\sqrt{m}\,.\,\alpha^2}{1-\alpha}$	$\frac{m\,.\,\alpha^3}{(1-\alpha)^2}$
16	0,8283	1,00	1,11
32	0,8748	1,08	1,16
64	0,8993	0,96	1,06
128	0,9262	1,63	1,07
256	0,9467	1,05	1,08
512	0,9619	1,07	1,09

Die Zahlen der dritten Kolumne sind in der That im Sinne der Gleichung (4) ziemlich gut konstant. Der Vergleich der k-Werthe verschiedener Elektrolyte lehrt, dass analoge Salze ähnlicher Elemente angenähert gleiche Kontanten besitzen, z. B.

	NaCl	NaBr	NaJ	KBr	KF
$k =$	1,47	1,47	1,30	1,55	1,77

1) Zeitschr. physik. Chem. **17.** 385 (1895).

Dasselbe gilt von den Säuren

	HCl	HBr	HJ
$k=$	4,77	6,27	5,82.

Gleichzeitig sieht man, dass die Säuren auffallend grosse Konstanten haben. — Die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride haben mit den Nitraten, die Karbonate dagegen mit den Sulfaten derselben Elemente nahe gleich grosse Konstanten, und zwar sind diejenigen der ersten Gruppe erheblich grösser (für $NaNO_3$ z. B. ist $k = 1,34$, für Na_2SO_4 $k = 0,35$).

In einer Bemerkung zur obigen Arbeit „über das Verdünnungsgesetz bei Salzen“ macht nun J. H. van't Hoff[1] darauf aufmerksam, dass man durch eine kleine Abänderung die Formel von Rudolphi wenn auch nicht erklären, so doch auf eine physikalisch leicht verständliche Form bringen kann. Er setzt anstatt

$$\frac{\sqrt{m}\,.\,\alpha^2}{1-\alpha} = \text{const.} \tag{4}$$

$$\frac{\sqrt{m}\,.\,\alpha^{3/2}}{1-\alpha} = \text{const.} \tag{5}$$

also auch

$$\frac{m\,.\,\alpha^3}{(1-\alpha)^2} = \text{const.} \tag{6}$$

Nach den Gleichungen (S. 10)

$$c = m\alpha, \quad C = m(1-\alpha)$$

kann man (6) auch schreiben

$$\frac{c^3}{C^2} = \text{const.} \tag{7}$$

d. h. es wäre hiernach die dritte Potenz der Ionenkonzentration proportional dem Quadrat der nicht dissociirten Moleküle. Auch dieser Ausdruck ist in der Tabelle S. 11 in der letzten Kolumne verzeichnet und man sieht, dass er sogar noch etwas besser konstant ist als derjenige von Rudolphi; nach den zahlreichen von van't Hoff mitgetheilten Tabellen gilt dies in den meisten Fällen. (Es ist übrigens wohl noch zu betonen, dass der Ausdruck von van't Hoff gegen Unsicherheiten in der Bestimmung von α erheblich empfindlicher ist als derjenige von Rudolphi; ist z. B. bei einem dissociirten Salz $\alpha = 0,9$, so macht ein Fehler von 0,001 die Konstante von van't Hoff um 2,3 %, diejenige von Rudolphi nur um

---

1) Jahrb. **18.** 300 (1895).

1,2 % fehlerhaft. Selbst wenn beide Ausdrücke etwa gleich gut konstant bleiben würden, so wäre doch der Ausdruck von van't Hoff als der besser stimmende anzusprechen. D. Ref.)

Der Ausdruck von van't Hoff ist nun, wie F. Kohlrausch[1] erwähnt, noch einer weiteren Vereinfachung fähig; schreibt man nämlich

$$\frac{c}{C} = \frac{\text{const.}}{C^{1/3}} \tag{7}$$

und beachtet, dass die dritte Wurzel aus C dem mittleren Abstande r der nicht dissociirten Salzmoleküle umgekehrt proportional ist, so erhält man

$$\frac{C}{c} \text{ prop. } r \tag{8}$$

d. h. das Verhältniss der Konzentration der unzersetzten Moleküle zu derjenigen der Ionen wäre hiernach der Entfernung der nichtdissociirten Moleküle proportional.

Im Nachfolgenden werden einige mit anderen Lösungsmitteln als Wasser ausgeführte Messungen besprochen.

Ueber die elektrische Leitfähigkeit einiger Verbindungen bei der kritischen Temperatur hat A. Bartoli[2] einige Messungen angestellt. Benzol verhielt sich bei allen untersuchten Temperaturen wie ein Nichtleiter. Methylalkohol büsst oberhalb der kritischen Temperatur seine Leitfähigkeit völlig ein; ebenso verhielt sich Schwefeldioxyd (vgl. auch Kap. „Messmethoden").

In einer „Studie über die physikalischen Eigenschaften von Chlorlithiumlösungen in Amylalkohol" wurde besonders eingehend von L. N. Andrews und C. Ende[3] die elektrische Leitfähigkeit jener Lösungen untersucht; leider müssen alle Zahlenangaben unterbleiben, weil aus der Arbeit nicht zu ersehen ist, auf welches Maasssystem sie ihre Zahlen beziehen (ihre Angabe, es seien Quecksilbereinheiten benutzt, kann nicht zutreffen, weil hiernach ihre Lösungen theilweise fast wie Quecksilber leiten müssten). Das Verhalten der Leitfähigkeit weist darauf hin, dass in konzentrirten Lösungen Molekülaraggregate von $LiCl$ auftreten, was in der That durch Messungen mit dem Siedeapparat bestätigt wurde.

---

1) Zeitschr. physik. Chemie **18.** 662.

2) Gaz. chim. **25.** I. 205 (1895).

3) Zeischr. physik. Chemie **17.** 136 (1895).

Ueber die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton giebt eine Arbeit von St. v. Laszczynski[1] interessante Aufschlüsse. Das benutzte Aceton leitete nur unmerklich; untersucht wurden Lösungen von Jodkalium, Chlorlithium, Rhodankalium, Rhodannatrium, Rhodanammonium, Quecksilberchlorid, Silbernitrat. Der Grenzwerth der molekularen Leitfähigkeit liess sich nur bei Jodkalium einigermaassen schätzen, und ergab er sich zu 160; in Wasser beträgt er 122, in Alkohol $46{,}1 \times 10^{-7}$. Es ist hiernach also die Ionenreibung in Aceton geringer als in Wasser, was möglicherweise damit zusammenhängt, dass die innere Reibung des Acetons kleiner ist als die des Wassers (nach den neueren Theorien müsste die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe danach in Aceton grösser sein als in Wasser. D. Ref.).

Auch über die Elektrolyse obiger Lösungen hat der gleiche Autor Versuche angestellt; Jodkalium liefert Jod und Spuren eines Gases; Chlorlithium lieferte an der Kathode bei 100 Volt Spannung einen grauen Ueberzug, der sich in Wasser sofort unter Gasentwickelung löst. Die Rhodanide des Kaliums, Natriums und Ammoniums geben bei Anwendung einer Quecksilberkathode schon bei 7 Volt die betreffenden Amalgame, bei Anwendung von 100 Volt und eines Kupferdrahts als Kathode entsteht in der Rhodankaliumlösung eine dicke gelbliche Kruste, die in Wasser sich unter Feuererscheinung zersetzt; an der Platinanode entsteht ein tiefgelber amorpher Körper von nicht näher untersuchter Beschaffenheit. — Silbernitrat liefert dendritisches Silber oder pulverförmiges Metall.

Theorie der galvanischen Stromerzeugung und Polarisation.

Bekanntlich gilt für ein galvanisches Element die Formel

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E - W}{T},$$

wenn E die elektromotorische Kraft bei der absoluten Temperatur T und W die Wärmetönung des stromliefernden chemischen Prozesses bedeuten. Aus der Wärmetönung W lässt sich im allgemeinen die elektromotorische Kraft E also nicht berechnen.

Es ist daher von grossem Interesse, wenn in einer Arbeit der van t' Hoff, Cohen und Bredig[2] gezeigt wird, dass es in gewissen speziellen Fällen doch möglich ist, die elektromotorische Kraft aus

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** S. 55 u. 214.

2) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 453 (1895).

der Wärmetönung zu berechnen. Von Cohen und Bredig[1] war die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette

gesättigte Lösung von Glaubersalz | $^1/_4$ normale Lösung von Glaubersalz

bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden, wobei als Elektroden mit Merkurosulfat überschüttetes Quecksilber diente.

Bei derjenigen Temperatur, bei der die links verzeichnete Lösung $^1/_4$ normal wird, ist die elektromotorische Kraft der Kette offenbar gleich Null; aus der thermodynamisch zu berechnenden Löslichkeitskurve des Glaubersalzes findet man, dass dieser Punkt bei $-16{,}2^0$ liegt.[2] Die Wärmetönung W ist nun aber aus den betreffenden thermochemischen Daten, nämlich Lösungs- und Verdünnungswärme des Glaubersalzes bekannt, so dass sich also für die Temperatur $-16{,}2^0$ der Temperaturkoëffizient obiger Kette aus obiger Gl. zu

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t=-16,2} = -\frac{W}{T}$$

ergiebt; multiplizirt man den so gefundenen Werth mit 16,2, so erhält man einen vorläufigen Werth von E für die Temperatur von 0^0. Aus diesem Werthe und dem Werthe von W für die betreffende Temperatur kann man nun aber auch $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t=o}$ berechnen und indem man nunmehr das Mittel von $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t=-16,2}$ und $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{t=o}$ mit 16,2 multiplizirt, erhält man einen genaueren Werth von E für $t = o$. In dieser Weise fortfahrend wurde folgende Tabelle berechnet:

Temp.	—16,2	0	10	20	25	30	33,7	
$\frac{dE}{dT}$ =	0,58	0,60	0,63	0,72	0,80	0,99	1,27	Millivolt,
E ber. =	0	9,4	15,4	22,5	26,7	30,8	34,5	
E beob. =	—	—	—	21,0	24,8	31,4	—	

Bei 33,2 verwandelt sich Glaubersalz in das anhydrische Natriumsulfat und in W geht entsprechend oberhalb dieses Punktes der Werth der Lösungswärme für dieses Salz, anstatt des krystallwasserhaltigen Glaubersalzes ein; es ergiebt sich so

Temp.	35	40	45
$\frac{dE}{dT}$	0,101	0,101	0,101,
E ber.	34,8	35,3	35,8,
E beob.	35,8	36,7	37,1.

1) Zeitschr. physik. Chemie **14.** 535 (1894).

2) Wegen Auftreten des kryohydratischen Punktes entzieht sich obiger Werth der direkten Beobachtung.

Die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen der elektromotorischen Kraft überschreiten nicht 2 Millivolt. — Mit gleich gutem Erfolge lässt sich der ebenfalls von Cohen und Bredig experimentell behandelte Fall berechnen, in welchem anstatt einer $^1/_4$ normalen Lösung eine $^1/_2$ bez. 1 normale Lösung von Natriumsulfat diente.

Ref. muss allerdings obiger Berechnung hinzufügen, dass sie einen prinzipiellen Fehler enthält, der unter Umständen sich sogar sehr erheblich geltend machen kann. Die Gleichung

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E - W}{T}$$

gilt nämlich nur für solche Elemente, in denen die von einer bestimmten, durch das Element geschickten Elektrizitätsmenge bewirkte chemische Umsetzung keine Funktion der Temperatur ist. Diese Bedingung trifft aber für den von van't Hoff, Cohen und Bredig berechneten Fall nicht zu; der chemische Prozess besteht nämlich in dem Transport von n Aequivalenten Natriumsulfat aus der konzentrirteren in die verdünntere Lösung (n = Ueberführungszahl des Kations) und n ändert sich mit der Temperatur. Es lautet übrigens die Helmholtz'sche Formel für diesen Fall abgeändert

$$\frac{dE}{dT} - \frac{E\,dn}{n\,dT} = \frac{E - W}{T}$$

und es bietet daher auch keine Schwierigkeit, die im Vorhergehenden mitgetheilte Rechnung exakt durchzuführen.[1]

Die Konstanz der Kalomelelektrode hat G. W. Coggeshall[2] untersucht; in gewöhnlicher Weise hergestellte Elektroden können bis auf ein bis zwei Tausendstel Volt konstant gelten, wenn man auf Reinheit der Chemikalien die erforderliche (übrigens leicht innezuhaltende) Rücksicht nimmt. Um die Elektroden gegen Erschütterungen zu schützen, wandte der Autor eine partielle Sandfüllung an, die der Lösung eine gewisse Steifheit geben soll;[3] derartige Elektroden sind bis auf 0,0008 Volt sicher. Die Grösse der Quecksilber-

---

1) Um ein Beispiel zu geben, zu wie fehlerhaften Resultaten die Vernachlässigung des Gliedes $E\frac{dn}{dT}$ führen kann, sei erwähnt, dass bei Nichtberücksichtigung dieses Gliedes die elektromotorische Kraft jeder Konzentrationskette mit verdünnten Lösungen (ohne Gegenwart fester Salze), woselbst $W = o$ ist, der absoluten Temperatur proportional sein müsste, was keineswegs der Fall ist.

2) Zeitschr. physik. Chem. **17.** 62 (1893).

3) Im Gegensatz hierzu hätte man nach den Erfahrungen von Cohen und Bredig (Zeitschr. physik. Chem. **14.** 538. 1895) eine energische Rührung für vortheilhaft halten können. D. Ref.

oberfläche ist ohne Einfluss. Der konstante Werth wird in 30 Stunden bis spätestens 2 Tagen erreicht, aber auch kurz nach der Herstellung sind die Elektroden bis auf wenige Tausendstel Volt zuverlässig. Die Frage nach der Polarisirbarkeit obiger Elektroden wurde nicht untersucht.

Als Temperaturkoëffizienten der Kalomelelektrode giebt der Autor + 0,00067 an, doch entspricht dieser Werth keineswegs, wie der Autor anzunehmen scheint, nothwendig dem Temperaturkoëffizienten der elektromotorischen Kraft, die an der Berührungsstelle von Quecksilber und Lösung sitzt; in die Messung der Thermokette

Kalomelelektrode — Lösung — Kalomelelektrode
kalt warm

geht ja auch die elektromotorische Kraft ein, die zwischen zwei Chlorkaliumlösungen verschiedener Temperatur sitzt und über deren Betrag wir noch gar nichts wissen.

Eine sehr interessante Art von Elektroden hat O. F. Tower[1] in einer Studie über „Superoxydelektroden" beschrieben. Mangansuperoxyd leitet metallisch; überzieht man daher Platinanoden elektrolytisch in einer schwachsauren, ca. $^2/_5$ normalen Lösung von Mangansulfat mit einer dünneren Haut von Mangansuperoxyd, so erhält man eine Elektrode, die bei ihrer elektrolytischen Auflösung in Wasser sowohl Mangan- als Hydroxylionen liefert, denn es verwandelt sich MnO_2 in $\overset{++}{Mn} + 4\overset{-}{OH}$ (unter Aufnahme von $2H_2O$). Schaltet man zwei derartige Elektroden gegeneinander und beträgt die Konzentration der Manganionen an den beiden Elektroden C_1 und C_2 und der Hydroxylionen c_1 und c_2, so berechnet sich die elektromotorische Kraft dieser Konzentrationskette zu

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{c_1{}^4 C_1}{c_2{}^4 C_2}$$

oder bei 14°

$$\varepsilon = 0{,}0286 \log^{10} \frac{c_1{}^4 C_1}{c_2{}^4 C_2}.$$

Diese Elektrode hat also die Eigenthümlichkeit, gleichzeitig für zwei Ionenarten umkehrbar zu sein.

Tauchen die Elektroden in eine saure Lösung, so ist die Konzentration c der Hydroxylionen bekanntlich derjenigen m der Wasserstoffionen umgekehrt proportional; es wird somit in diesem Falle

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{m_2{}^4 C_1}{m_1{}^4 C_2}.$$

1) Zeitschr. physik. Chem. 18. 17 (1895).

In der That ergeben die obigen Formeln ausgezeichnet mit den Beobachtungen stimmende Werthe, wie zahlreiche an derartigen Konzentrationsketten angestellte Messungen zeigten, bei denen theils der Gehalt an Mangan-, theils an Wasserstoff-, theils an Hydroxylionen an den beiden Elektroden verschieden war. — Umgekehrt kann man die beschriebenen Elektroden also auch benutzen, um den Gehalt von Manganionen zu bestimmen, wenn derjenige an Wasserstoff- bez. Hydroxylionen bekannt ist, oder an Wasserstoff- bez. Hydroxylionen, wenn der Gehalt an Manganionen bekannt ist; Verf. macht hiervon Anwendung zur Bestimmung der Dissociation der sauren Salze, des Wassers u. dgl.

Bei der Untersuchung alkalischer Lösungen entsteht übrigens die Schwierigkeit, dass solche Lösungen das Mangan ausfällen. Sättigt man jedoch die Lösungen mit Manganhydroxyd ($Mn(OH)_2$) und beachtet, dass dann nach den Prinzipien der Löslichkeit die Bezeichnung gilt

Manganionen $\times$ Quadrat der Hydroxylionen = konst.,

so folgt

$$C \text{ prop. } \frac{1}{c^2}$$

und es ergiebt sich so einfach

$$\varepsilon = \frac{RT}{2} \ln \frac{c_1^2}{c_2^2}.$$

Aehnlich dargestellte Elektroden von PbO_2, Ag_2O_2, Tl_2O_3 erwiesen sich zu unkonstant, um damit arbeiten zu können.

Ueber Oxydations- und Reduktionsketten handelt eine Baseler Dissertation von K. F. Ochs.[1] Der Autor unterscheidet zunächst zwischen prinzipiell konstanten und prinzipiell inkonstanten Ketten obiger Art. Eine Kette der Art

Pt | Wasserstoffsuperoxyd | KCl | schwefligsaures Kalium | Pt

ist z. B. prinzipiell konstant, weil an der Kathode das Oxydationsmittel zu Wasser reduzirt, an der Anode das Reduktionsmittel zu Kaliumsulfat oxydirt wird, und die so entstandenen Produkte ohne Einfluss auf die elektromotorische Kraft sind; die mit der Stromabgabe verbundene Verminderung der Konzentration von Oxydations- und Reduktionsmittel hat ebenfalls nur verschwindenden Einfluss auf die elektromotorische Kraft.

Ganz anders verhält sich z. B. die Kette


Pt | Fe_2Cl_6 | KCl | $SnCl_2$ | Pt;

1) Göttingen 1895 bei Kästner.

durch die Stromabgabe des Elementes geht Fe_2Cl_6 in Fe_2Cl_4 und $SnCl_2$ in $SnCl_4$ über; beide Reaktionsprodukte sind aber elektromotorisch wirksam und in einer Kette

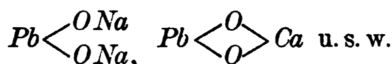


$$Pt \mid Fe_2Cl_4 \mid KCl \mid SnCl_4 \mid Pt$$

würde der Strom sogar umgekehrt fliessen, wie in der obigen. Stoffe, die durch die Stromarbeit aus einem Oxydationsmittel in ein Reduktionsmittel übergehen, nennt der Verfasser „reversibel“; es sind also hiernach alle Ketten prinzipiell inkonstant, die einen derartigen Stoff enthalten.

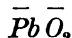
Der Satz, dass in einem Gemisch von Oxydationsmitteln (oder Reduktionsmitteln) dasjenige die elektromotorische Kraft bestimmt, das am stärksten ist, gilt nach dem Verfasser nur dann, wenn kein reversibler Stoff darunter sich befindet. Inkonstante Ketten können durch Hinzufügung eines Stoffes konstant gemacht werden, der die schädlichen, durch die Stromarbeit entstandenen Stoffe hinwegschafft. — Von seinen Anschauungen macht Verf. einige Anwendungen, um die katalytische Wirksamkeit der sogenannten Sauerstoffüberträger zu erklären, doch kann auf diese sehr interessanten, aber mehr rein chemischen Betrachtungen hier nicht näher eingegangen werden.

Einen hochinteressanten Beitrag zur Theorie der Bleiakkumulatoren hat C. Liebenow[1] geliefert, wodurch der chemische Mechanismus des Akkumulators in einem ganz neuen Lichte erscheint. Ausgangspunkt ist die Thatsache, dass Blei Verbindungen der Form



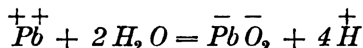
$$Pb{<}^{ONa}_{ONa},\quad Pb{<}^{O}_{O}{>}Ca \quad \text{u. s. w.}$$

einzugehen vermag, d. h. es ist fähig, das negative zweiwerthige Ion



$$\overset{-}{Pb}\overset{-}{O_2}$$

zu bilden. Behandelt man ein Bleisalz mit Wasser, so kann (und muss demgemäss auch, wenn auch vielleicht nur in minimaler Menge) obiges Ion durch die Reaktion



$$\overset{++}{Pb} + 2H_2O = \overset{-}{Pb}\overset{-}{O_2} + 4\overset{+}{H}$$

entstehen. Im Elektrolyt des Akkumulators wären hiernach (neben den Ionen der Schwefelsäure und des Wassers) die Ionen



$$\overset{++}{Pb} \text{ und } \overset{-}{Pb}\overset{-}{O_2}$$

vorhanden, die auch als durch Dissociation des Salzes $Pb{<}^{O}_{O}{>}Pb$ entstanden gedacht werden können.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1895/96 S. 420.

Elektrolysirt man eine Bleisalzlösung bei Gegenwart von Kupfersalz, so scheidet sich an der Kathode anstatt Blei Kupfer ab, weil letzteres Metall mit geringerer elektromotorischer Kraft herausfällt; an der Anode aber fallen die Ionen $\overset{-}{Pb}\overset{-}{O}_2$ heraus, weil sie zur Abscheidung der geringsten Kraft bedürfen; es gelingt so bekanntlich (Verfahren von Luckow) sämmtliches Blei als Superoxyd abzuscheiden. — Fügt man hingegen zu einem Bleisalz Oxalsäure, so fallen an der Anode die Ionen $\overset{-}{C}_2\overset{-}{O}_4$ aus, während an der Kathode sämmtliches Blei in Gestalt von $\overset{++}{Pb}$-Ionen ausfällt.

Im Bleiakkumulator fallen bei der Ladung demgemäss an der Anode die $\overset{-}{Pb}\overset{-}{O}_2$-, an der Kathode die $\overset{++}{Pb}$-Ionen heraus, weil zu ihrer Abscheidung die geringste Kraft erforderlich ist, vorausgesetzt, dass die Ladung langsam genug erfolgt, dass aus dem Bleisulfat der Elektroden fortwährend Ergänzung jener Ionengattungen eintreten kann. Erst wenn alles Bleisulfat verbraucht ist, scheiden sich an der Anode die $\overset{-}{O}H$-, an der Kathode die $\overset{+}{H}$-Ionen aus und es tritt Gasentwickelung ein. Die Entladung erfolgt umgekehrt in Folge der Tendenz des PbO_2, die Ionen $\overset{-}{Pb}\overset{-}{O}_2$, und des Pb, die Ionen $\overset{++}{Pb}$, zu bilden.

Ueber die Werthigkeit von Quecksilber und Kupfer in Elektrolyten handelt eine Untersuchung von W. von Bolton.[1] Von grossem Interresse zunächst ist die Einrichtung des von ihm benutzten Quecksilbervoltameters, das aus zwei pfeifenkopfförmigen Elektroden besteht, die in $^1/_{10}$ normale Merkuronitratlösung tauchen, und das sehr genaue Angaben liefert.

Bei den eigentlichen Versuchen befand sich im gleichen Stromkreis mit obigem Voltameter die Zersetzungszelle und es wurden die Metallmengen ermittelt, die hier gleichzeitig in Lösung gingen. Es zeigte sich so, dass Quecksilber in $KJ + HgJ_2$ als zweiwerthiges Ion in Lösung geht, wenn die Konzentration des HgJ_2 nicht zu gering ist; andernfalls gehen auch Merkuroionen neben den Merkuriionen in mit der Verdünnung steigenden Menge in Lösung; ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Lösungen $KBr + HgBr_2$. Mit $KCl + HgCl_2$ liessen sich die Versuche nicht durchführen, weil das Quecksilber sich alsbald mit einer nichtleitenden Haut von Kalomel bedeckte.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1895/96 S. 73, 93, 183.

In Cyankalium und Rhodankalium geht das Quecksilber stets zweiwerthig in Lösung.

Kupfer löst sich in Schwefelsäure stets zweiwerthig, ebenso in schwefliger Säure und in Ammoniak; in Natriumthiosulfat, Salzsäure, Bromkalium und Jodkalium stets einwerthig, während es in Chlornatrium und Rhodankalium bei höheren Konzentrationen einwerthig, bei niedrigeren aber immer mehr zweiwerthig sich löst.

Die von Daniell (dies Jahrbuch 1894 S. 50) mitgetheilte höchst auffällige Thatsache, dass an dünnen Metallmembranen keine merkliche Polarisation auftritt, ist von H. Luggin[1] näher untersucht und durch das Vorhandensein kleiner Poren in den Membranen zu erklären gesucht worden. Es wurde das in die Strombahn eingeschaltete Goldblatt mit einer Zuleitung versehen und mit Hülfe einer Vergleichselektrode die Potentiale zwischen der einen und der andern Seite des Goldblattes gegen die bespülende Lösung gemessen. Es konnte so das Auftreten sehr erheblicher Polarisationen nachgewiesen werden.

Zu dem gleichen Resultat führten einige von K. Ochs[2] angestellte Messungen, der mit Anwendung eines Interruptors nachwies, dass selbst bei den geringsten Strömen und den dünnsten Metallfolien immer noch eine merkliche Polarisation auftritt, und zwar sind auch bei ganz schwachen Strömen die Polarisationen den Stromstärken nahe proportional. Würde durch Diffusion der zu beiden Seiten des Goldblatts abgeschiedenen Ionen durch das dünne Goldblatt hindurch auch nur eine theilweise Depolarisation erfolgen (was ja wohl denkbar wäre), so müsste die Polarisation offenbar bei sehr schwachen Strömen viel schneller abnehmen als der Stromstärke proportional. Nimmt man hingegen an, dass der Strom durch feine Poren des Goldblatts seinen Weg nimmt, so erklärt sich obiges Verhalten wie auch die sonstigen hier beobachteten Erscheinungen.

Eine Bestimmung der Cyanionen auf elektrometrischem Wege hat J. L. R. Morgan[3] durchzuführen gesucht. Die elektromotorische Kraft der Kette



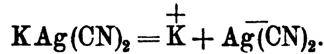
$$Ag \mid AgNO_3 \mid KNO_3 \mid KAg(CN)_2 \mid Ag$$

ergiebt sich aus der Formel (dies Jahrbuch 1894 S. 12)

$$\varepsilon = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

1) Wied. Ann. 56. 347 (1895).
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 1895/96 S. 398.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. 17. 513 (1895).

worin c_1 die Konzentration der Silberionen in der links, c_2 diejenige in der rechts stehenden Lösung ist. Aus ε und c_1 lässt sich der unbekannte Werth von c_2 berechnen und es ergiebt sich so, dass in einer $^1/_{20}$ normalen Lösung von $KAg(CN)_2$ $c_2 = 3{,}65 \times 10^{-11}$ Grammäquivalente pro Liter beträgt, also ungeheuer klein ist; es dissociirt sich das in der rechten Lösung befindliche Salz eben vorwiegend nach dem Schema

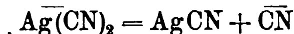


$$KAg(CN)_2 = \overset{+}{K} + \overline{Ag(CN)_2}.$$

Silber- wie Cyanionen entstehen erst durch weitere Dissociation des Ions $AgCN_2$.

Um nun die Konzentration der Cyanionen zu bestimmen, setzte Verfasser zu der Lösung Cyannatrium hinzu, also eine bekannte Menge von Cyanionen und bestimmte deren Einfluss auf die elektromotorische Kraft; letztere steigt durch den Zusatz von Cyanionen stark an, indem diese die Zahl der Silberionen noch weiter herunterdrücken. Setzt man Lösungen hinzu, in denen die Zahl der Cyanionen nicht bekannt ist ($K_2Ni(CN)_4$, NH_4SCN, Ferrocyanide) so kann man nun umgekehrt aus den Aenderungen der elektromotorischen Kraft die Menge der hinzugefügten Cyanionen bestimmen. — In der $^1/_{20}$ normalen $KAg(CN)_2$-Lösung berechnet der Autor die Konzentration der Cyanionen zu $2{,}76 \times 10^{-3}$ normal.

Zur Erklärung der hier obwaltenden Verhältnisse nimmt der Autor an, dass sich das Ion $\overline{Ag(CN)_2}$ nach folgendem Schema dissociire



$$\overline{Ag(CN)_2} = AgCN + \overline{CN}$$

und dass ferner AgCN nur in ganz minimaler Menge in Silber- und Cyanionen dissociirt ist. Dem Ref. scheint diese Erklärung kaum plausibel, denn vom AgCN ist doch nach allen bisherigen Analogien (KCl, AgCl u. s. w.) zu erwarten, dass es in den grossen Verdünnungen, um die es sich hier handelt (0,00276 normal), fast vollständig in seine Ionen gespalten ist; ja in einer Rechnung über die Löslichkeit des AgCN macht, wenn der Ref. die Meinung des Autors richtig verstanden hat, der Autor selber die Annahme einer völligen Dissociation der AgCN. Eine weitere Aufklärung dieses sehr interessanten Falles scheint wünschenswerth.

Im Anschluss an obige Arbeit sei darauf hingewiesen, dass auch in einer Untersuchung von L. Kahlenberg[1] „über komplexe Tartrate und gewissse alkalische Lösungen des Kupfers und

1) Jahrb. **17.** 577.

des Bleis" zahlreiche Anwendungen von Messungen elektromotorischer Kräfte zur Entscheidung rein chemischer Fragen gemacht worden sind, doch liegt ein spezielles Eingehen hierauf ausserhalb des Rahmens unserer Besprechung.

Werthvolle „Beiträge zur Thermodynamik der galvanischen Polarisation" haben H. Jahn und O. Schönrock[1] erbracht; bei ihren theoretischen Betrachtungen gehen sie von der Annahme aus, dass die Grösse der galvanischen Polarisation durch die Aenderung der freien Energie gegeben sei, die durch den Uebertritt der Zersetzungsprodukte aus der flüssigen Lösung in die feste Lösung (Elektroden) erfolgt, und gelangen so (indem ihre Formeln in die übliche Schreibweise übertragen werden) zu dem Ausdruck

$$\varepsilon = A + RT \ln \frac{C}{c}$$

worin ε die kathodische Polarisation, c die Konzentration des ausgeschiedenen Kations in der flüssigen, C diejenige in der festen Lösung bedeutet; A ist bei gegebener Temperatur eine jedem Kation eigenthümliche Konstante, R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Ist das ausgeschiedene Kation ein Metall, so wird, sobald die betreffende Elektrode damit überkleidet ist, C konstant. Analog ist der Ausdruck für das ausgeschiedene Anion zu bilden.

Entweicht ein Gas (z. B. Sauerstoff), so scheint C (Konzentration des in der Elektrode gelösten Sauerstoffs) mit der polarisirenden elektromotorischen Kraft selbst dann noch zu wachsen, nachdem die bespülende Flüssigkeit bereits mit Sauerstoff gesättigt ist.

Die Möglichkeit, dass eine dauernde Elektrolyse stattfindet, ist also hiernach erst gegeben, sobald C mit der durch die Zersetzungszelle hindurchgeschickten Elektricitätsmenge nicht mehr anzusteigen vermag (denn wenn dies noch möglich ist, so wird C eben so lange wachsen, bis die Polarisationskraft gleich der polarisirenden Kraft geworden ist, und dann hört die dauernde Elektrolyse natürlich auf). Es folgt also aus den von den Autoren gegebenen Formeln die Existenz eines scharfen Zersetzungspunktes, und es ist dem Ref. eigentlich nicht klar geworden, wie die Autoren doch diesen, besonders von Le Blanc[2] benutzten Begriff in Abrede stellen können (die sozusagen „absolute Schärfe" des Zersetzungspunktes würde erst verschwinden, wenn man gewisse irreversible Vorgänge in die Gleichungen einführte).

1) Zeitschr. physik. Chemie **16.** 45 (1895).
2) Vgl. auch die kurze Erwiderung von Le Blanc, Ibid. **17.** 740 (1895).

So kann bei der Ausscheidung des Sauerstoffs offenbar eine stationäre Elektrolyse erst vor sich gehen, wenn C einen solchen Werth erreicht hat, dass die die Elektrode umspülende Lösung mit Sauerstoff gesättigt ist.

Für die Sauerstoffsäuren und Basen besteht der elektrolytische Vorgang einfach in der Zersetzung des Wassers, und es ist die Polarisation hier demgemäss einfach die Differenz der freien Energie des Wassers und seiner in den Elektroden gelösten Zersetzungsprodukte; es muss daher die Polarisation für Säuren und Basen gleich gross sein und von der Konzentration unabhängig sein.

Die Autoren betonen, dass sie ohne spezielle Anschauungen über die primäre Zersetzung des Wassers zu obigem Resultat gelangen, das bekanntlich Le Blanc zur Aufstellung seiner Hypothese der primären Wasserzersetzung geführt hat. Allein hier ist zu bemerken, dass die Autoren bei Ansatz ihrer Gleichungen bereits stillschweigend sich obiger Hypothese bedienen. Würden sie annehmen (wie es früher allgemein war), dass z. B. bei der Elektrolyse der Schwefelsäure sich primär das Anion SO_4, bei der Elektrolyse der Salpetersäure das Anion NO_3 u. s. w. ausschiede, so würden in obige Gleichung jedesmal verschiedene Konstanten A für jedes Ion einzuführen sein und man würde also thermodynamisch zu verschiedenen Werthen der Polarisation gelangen. — Es ist dies wiederum ein sehr deutliches Beispiel, dass es weniger schwierig ist, einen thermodynamischen Beweis für einen bereits bekannten Satz zu finden, als dies in einwandsfreier Weise zu thun. Der Referent möchte daher nicht unterlassen, Bedenken zu äussern an der unbedingten Richtigkeit der im Eingang der besprochenen Arbeit (S. 45) ausgedrückten Meinung, „dass rein thermodynamische Betrachtungen zunächst stets weiter führen, als alle noch so sinnreich ausgedachten mechanischen Vorstellungen“; gerade die Entwicklung der neueren auf ganz speziellen molekulartheoretischen Anschauungen begründeten wissenschaftlichen Elektrochemie spricht kaum zu Gunsten obiger Meinung.

Schliesslich haben die Autoren die Polarisationen von Schwefelsäure bei Anwendung verschiedener Potentialdifferenzen untersucht; nach der oben dargelegten Theorie ist zu schliessen, dass ein Ansteigen der Polarisation mit wachsender Stromdichte wesentlich auf eine Erhöhung der Konzentrationen C der in den Elektroden gelösten Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist (wenn man von den doch auch in sehr starkem Maasse vorhandenen Aenderungen der Ionenkonzentrationen in der Lösung absieht. D. Ref.); macht man

die einleuchtende Annahme, dass jene Konzentrationen, wenigstens bei Anwendung kleiner Potentialdifferenzen, letzteren proportional ansteigen, so folgt für die Polarisationen, dass sie dem Logarithmus der Stromintensität proportional anwachsen. In der That finden die Verfasser diese Folgerung in zahlreichen Versuchsreihen gut bestätigt.

In einer Arbeit „über die von der Batterie während der Zersetzung gelöster Elektrolyten zu leistende Arbeit, sowie über die an den Elektroden polarisirter Zersetzungszellen lokalisirten Wärmetönungen“ theilt H. Jahn[1] eine Reihe kalorimetrischer Messungen mit; eine kleine galvanische Batterie befand sich in einem Eiskalorimeter und es wurde der Wärmeeffekt gemessen, während sie erstens in eine ausserhalb des Kalorimeters befindliche polarisationsfreie Zersetzungszelle (z. B. Kupfersulfat mit Kupferelektroden), zweitens in eine mit Polarisation behaftete Zersetzungszelle (z. B. Kupfersulfat mit Platinelektroden) geschlossen war; die Differenz beider (wegen Joule'scher Wärmeentwicklung korrigirter) Zahlenwerthe liefert die Zersetzungsarbeit. Es ergab sich so bei 0° für die Grösse der Polarisation p und ihrer Temperaturzunahme:

	p	$\frac{dp}{dT}$	W
Kupfersulfat	1,756	—0,00508	23,90
Zinksulfat	2,790	—0,00524	20,79
Kadmiumsulfat	2,444	—0,00315	24,61
Kupfernitrat	1,788	—0,00465	28,90
Bleinitrat	2,267	—0,00460	35,04
Silbernitrat	1,330	—0,00382	43,71

Subtrahirt man von den auf Kalorien umgerechneten Polarisationen die thermochemisch gemessenen Zersetzungswärmen, z. B. $(Cu, O, SO_3\, aq) = 55{,}96$ cal., so erhält man die in der dritten Kolumne vorstehender Tabelle verzeichneten Wärmeentwicklungen W in der Zersetzungszelle.

Ferner hat der Verfasser die Peltierwärme an der Kathode gemessen und folgende Werthe gefunden:

	beob.	ber.
Kupfer-Kupfersulfat	—9,37	—9,38
Zink-Zinksulfat	—9,34	—9,47
Kadmium-Kadmiumsulfat	—7,61	—8,17

1) Zeitschr. physik. Chem. 18. 399 (1895).

Die unter ber. verzeichneten Zahlen sind die aus der Thomson'schen Formel

$$Q = T\frac{d\pi}{dT}$$

berechneten Zahlen, in die für $\frac{d\pi}{dT}$ die thermoelektrischen Kräfte der Kombination z. B.

Kupfer | Kupfersulfat | Kupfer
warm kalt

einzusetzen sind. Die Uebereinstimmung zwischen beob. und ber. beweist, dass der Thomson'sche Satz nicht nur für Metalle, sondern auch für die Kontakte zwischen Metallen und Elektrolyten gilt, ein äusserst wichtiges Resultat.

Ferner stellt der Verfasser einige Berechnungen über die Thermochemie der Ionen an; dabei identificirt er aber (früheren Autoren folgend) die thermoelektrische Kraft mit dem Werthe des Temperaturkoëffizienten der an der Grenze von Metall und Elektrolyt befindlichen Potentialdifferenz, was offenbar nur gestattet wäre, wenn zwischen den verschieden erwärmten Theilen des Elektrolyts keine Potentialdifferenz herrschte (vgl. auch S. 17). Ref. kann daher auch die bisher zur Thermochemie der Ionen gemachten Rechnungen nicht für einwandsfrei halten. — Auf eine Reihe anderer interessanter Ergebnisse des Verfassers kann hier leider nicht weiter eingegangen werden.

Ueber Polarisation und Widerstand einer galvanischen Zelle handelt eine Arbeit von Fr. Streintz[1]; es wurde versucht, den Widerstand der Zellen während des Stromdurchgangs in der Weise zu messen, dass in einem eingeschalteten Galvanometer ein einmaliger Induktionsstoss gemessen wurde, den ein ebenfalls in dem Stromkreis befindliches kleines Induktorium erzeugte; aus der Grösse des einmaligen Ausschlags wurde der gesammte Widerstand des Stromkreises und nach Abzug der übrigen leicht direkt zu bestimmenden Widerstände derjenige der Polarisationszelle berechnet. Der durch den polarisirenden Strom im Galvanometer erzeugte dauernde Ausschlag wurde durch eine zweite Rolle, durch die ein zweiter passend regulirter Strom floss, kompensirt.

Als Elektrolyt der Polarisationszelle diente Schwefelsäure, die durch gelatinirte Kieselsäure von einer Lösung von Zinksulfat getrennt war; in erstere tauchte eine Platinelektrode, in letztere eine Zinkelektrode.

---

1) Sitzber. der Wiener Akad. **104** II 834 (1895).

Die benutzte Methode der Widerstandsbestimmung erscheint dem Referenten nicht einwandsfrei; es ist kaum anzunehmen, dass die Polarisationskapazität der Platinelektroden (die nach Kohlrausch bekanntlich für Wechselströme wie ein in den Stromkreis eingeschalteter Kondensator wirkt) ohne Einfluss auf die Messungen bleiben sollte. Thatsächlich findet der Autor denn auch sehr sonderbare Ergebnisse, die ihn dazu führen, den Begriff des Ohm'schen Widerstandes für Polarisationszellen fallen zu lassen. Es schwankt z. B. der gefundene Widerstand seiner Zelle bei Sauerstoffpolarisation zwischen 33,3 und 35, bei Wasserstoffpolarisation zwischen 23,5 und 18,4 Ohm.

Ueber den Widerstand von Akkumulatoren während der Stromabgabe hat P. Schoop[1] einige Versuche angestellt, aus denen er schliesst, dass das benutzte Element den kleinsten Widerstand besitzt, wenn es zur Hälfte entladen ist und dass nachher der Widerstand bis auf den 17 fachen Betrag anwächst. Doch war, wie der Autor selber betont, die benutzte Methode (Messung der Klemmspannung des offenen und geschlossenen Akkumulators, Berechnung des Widerstandes unter der Annahme, dass die Kraft des Elements bei Stromabgabe sich nicht ändert) nicht einwandsfrei.

Die galvanische Polarisation von Nickel, Kobalt und Eisen hat E. Vogel[2] untersucht; zwei gleichartige Elektroden von 16 qcm wirksamer Fläche standen in 1 cm Abstand gegenüber und es wurde während des Stromdurchgangs die Potentialdifferenz der Elektroden gegen eine dritte (Zink in Zinksulfat) gemessen. Folgendes sind die erhaltenen Werthe der Potentialdifferenz von Anode und Kathode:

	Anode	Kathode	Gesammt-polarisation
Nickel in Nickelsulfat (1/1 Normallösung) . . .	1,96	1,46	3,42
Nickel in Nickelsulfat (1/10 Normallösung) . .	1,94	1,42	3,36
Nickel in galvanoplastischer Lösung I	1,55	1,22	2,77
Nickel in galvanoplastischer Lösung II . . .	1,59	1,27	2,86
Nickel in 5proz. Schwefelsäure	1,22	1,07	2,29
Nickel in 2proz. Schwefelsäure	1,08	0,95	2,03
Kobalt in Kobaltsulfat (1/2 Normallösung) . . .	1,36	1,14	2,50
Kobalt in Kobaltsulfat (1/10 Normallösung) . .	1,34	1,11	2,45
Kobalt in 5proz. Schwefelsäure	0,99	0,84	1,83
Kobalt in 2proc. Schwefelsäure	0,98	0,81	1,79

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1895 S. 42.

2) Wied. Ann. 55. 610 (1895).

Die Stromstärke betrug nicht über 4 Ampère; da aber mit wachsender Stromstärke die Polarisation nur sehr langsam mehr ansteigt, nachdem sie den Werth von ca. 1 Ampère erreicht hat, so hält Verfasser die oben mitgetheilten, für die grössten untersuchten Stromstärken beobachteten Werthe für die Maxima der Polarisation.

J. M. Myers[1] hat mittelst Strömen, die von einer Influenzelektrisirmaschine geliefert wurden, die elektrochemischen Aequivalente von Wasserstoff, Silber und Kupfer bestimmt und mit den bekannten Werthen übereinstimmende Zahlen gefunden. Es bestätigt sich also auch für Ströme elektrostatischen Ursprungs Faraday's Aequivalentgesetz.

Ueber die Wirkung der salpetrigen Säure im Grove-Element hat Ihle[2] auf der Jahresversammlung der elektrochemischen Gesellschaft einige interessante Mittheilungen gemacht; eine Besprechung wird nach dem Erscheinen der betreffenden Arbeit erfolgen.

Ueber die Elektrolyse geschmolzener Schwefelmetalle theilt Garnier[3] einen Versuch mit, aus dem hervorzugehen scheint, dass der elektrolytisch abgeschiedene Schwefel mit den Kohlenelektroden reagirt, indem Schwefelkohlenstoff sich bildet.

Ueber das Wesen der Elektrolyse hat A. H. Bucherer[4] einige Betrachtungen angestellt, in denen er, entgegen allen bisherigen Anschauungen, von der Annahme elektrisch geladener Ionen abgeht. Da dem Ref. aber nicht klar geworden ist, wie sich der Autor z. B. die elektrolytische Stromleitung denkt, so muss er auf eine nähere Besprechung verzichten.

Ueber die elektromotorische Kraft einer Jodzelle theilt P. A. Laurie[5] mit, dass die Kombination


Pt | KJ | Zn

eine elektromotorische Kraft von 1,172 Volt besitzt, die aber sofort ansteigt, sobald eine Spur Jod zur Lösung gefügt wird. Bei einem Gehalt von 0,0001 % beträgt der Werth bereits 1,32, bei 0,1 % 1,46 Volt.

Elektrokapillarität.

Ueber die für die Theorie der galvanischen Polarisation so wichtigen elektrokapillaren Eigenschaften flüssiger Metalle wogt der

1) Wied. Ann. **55.** 297 (1895).
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 1895 S. 174.
3) Compt. rend. **120.** 184 (1895).
4) Elektrochem. Zeitschr. **2.** 49 (1895).
5) Chem. News. **71.** 121 (1895).

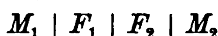
Streit noch hin und her; auch das vergangene Jahr hat hierzu eine Reihe wichtiger Beiträge gebracht.

Zur näheren Orientirung über die sog. Ladestromtheorie des Kapillarelektrometers sei auf den Vortrag hingewiesen, den W. Ostwald[1] über den Ort der elektromotorischen Kraft in der Volta'schen Kette auf der Jahresversammlung der elektrochemischen Gesellschaft gehalten hat.

Ueber die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten handelt eine Arbeit von G. Meyer[2]; im Gegensatz zu Rothmund (dies Jahrbuch 1894. S. 36) behandelt der Autor die Frage vom Standpunkt der sog. Leitungsstromtheorie (begründet von Warburg), nicht wie Rothmund vom Standpunkt der Ladungstheorie (begründet von Helmholtz).

Nach der Anschauung von Warburg ist ein Elektrolyt, der an bis zum Maximum seiner Oberflächenspannung polarisirtes Quecksilber grenzt, so gut wie vollständig von Quecksilbersalz befreit, das sonst in der Nachbarschaft des Quecksilbers sich (im verdichteten Zustande) befindet, während nach Helmholtz das Quecksilber im obigen Punkte keine Potentialdifferenz gegen den Elektrolyt zeigt; die entsprechenden Folgerungen sind auf Amalgame zu übertragen, die sich elektromotorisch den reinen Metallen gleichwerthig verhalten.

Sind M_1 und M_2 die beiden angewandten Metalle und e_1 und e_2 die elektromotorischen Kräfte, die ihre Amalgame in den Flüssigkeiten F_1 und F_2 zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiren, so würde nach Helmholtz $e_1 - e_2$ gleich der elektromotorischen Kraft E der Kombination



$$M_1 \mid F_1 \mid F_2 \mid M_2$$

sein; der Autor hingegen setzt im Sinne der Leitungsstromtheorie

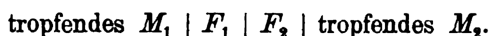
$$E = e_1 - e_2 + \varepsilon,$$

worin ε gleich der Potentialdifferenz der Kombination



$$M_1 \mid F_1' \mid F_2' \mid M_2$$

ist, wenn F_1' und F_2' die durch die Polarisation in ihrer Zusammensetzung geänderten Elektrolyte bezeichnen sollen. Wenn man die Amalgame schnell in F_1 und F_2 tropfen lässt, so ist nach der Meinung des Autors die Zeit zu kurz, als dass sich auf ihnen Metallsalz konzentrirt, und es ist demnach ε gleich der elektromotorischen Kraft der Kette



$$\text{tropfendes } M_1 \mid F_1 \mid F_2 \mid \text{tropfendes } M_2.$$

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1895 S. 123.

2) Wied. Ann. **56.** 680 (1895).

Der Autor weist nun darauf hin, dass thatsächlich die Gleichung

$$E = e_1 - e_2 + \varepsilon$$

erheblich besser stimmt, als die von Rothmund benutzte Gleichung

$$E = e_1 - e_2;$$

es beweist dies die beifolgende Tabelle, in welcher die Zahlen des Autors zusammengestellt sind. In der That stehen die Werthe von E (vorletzte Kolumne) denjenigen von $e_1 - e_2 + \varepsilon$ (letzte Kolumne) erheblich näher, als die von $e_1 - e_2$ (drittletzte Kolumne). Im Allgemeinen weichen übrigens die Messungen des Autors wenig von denen Rothmund's ab; gegen die von letzterem Beobachter bei anodischer Polarisation des Zink- und Cadmiumamalgams erhaltenen Werthe erhebt der Autor übrigens den gleichen Einwand wie Ref. (dies Jahrbuch 1894 S. 38).

Kombination	e_1	e_2	ε	$e_1 - e_2$	E	$e_1 - e_2 + \varepsilon$
Hg | H_2SO_4 | HCl | Hg . .	0,924	0,560	0,076	0,364	0,411	0,440
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgPb	0,924	0,008	0,012	0,916	0,915	0,928
Hg | HCl | HCl | HgSn . .	0,560	0,092	0,096	0,486	0,528	0.564
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCu	0,924	0,443	—0,076	0,481	0,420	0,405
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCd	0,924	—0,167	0,024	1,091	1,089	1,115
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgZn	0,924	—0,566	0,000	1,490	1,467	1.490
Hg | KCl | CNSK | Hg . .	0,560	0,532	0,156	—0,028	0,148	0,128
Hg | KCl | KJ | Hg . . .	0,560	0,438	0,284	0,122	0,390	0,406
Hg | KCl | Na_2S | Hg . . .	0,560	—0,001	0,365	0,561	0,983	0,926

Meyer schliesst aus seinen Zahlen, dass die Leitungsstromtheorie den Thatsachen besser entspricht als die Ladungsstromtheorie.

Weder im Einklang mit der Leitungs- noch mit der Ladungsstromtheorie befindet sich H. Luggin[1], der in einer Arbeit „über die kapillarelektrischen Erscheinungen" eine Reihe bemerkenswerther neuer Versuche und Betrachtungen mittheilt. Durch in geschmolzenen Salzen gemachte Beobachtungen sucht der Autor den Nachweis zu führen, dass das Maximum der Oberflächenspannung ausbleibt, wenn man wasserstofffreie Elektrolyte benutzt; es zeigte weder flüssiges Blei in einem Gemisch von Bromlithium und Bromkalium, noch Quecksilber in geschmolzenem Zinkchlorid ein Maximum der Oberflächenspannung. Das Maximum, das Quecksilber in einem Gemisch der Nitrate des Kaliums und Natriums zeigte, meint der Autor auf eine sekundäre Bildung von Nitrit zurückführen zu müssen.

1) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 677 (1895).

Ferner werden eine grosse Zahl Messungen über das Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers in wässerigen Lösungen mitgetheilt; nach der Helmholtz'schen Theorie sollte das Maximum der Kapillarkonstante bei allen Flüssigkeiten nahe beim selben Potential stattfinden (wenn man das Potential auf eine konstante Vergleichselektrode bezieht), allein dies ist (in Uebereinstimmung mit den Messungen Meyer's, vgl. vorstehendes Ref.) nicht der Fall.

Schliesslich diskutirt der Autor die bisherigen Theorien und findet, dass die Helmholtz'sche Theorie einfache Gesetzmässigkeiten fordert, die nicht in allen Fällen erfüllt werden, dass aber die chemischen Theorien, welche die Aenderung der Oberflächenspannung auf chemische Prozesse zurückzuführen suchen, andererseits nicht im Stande sind, die gefundenen einfachen Gesetzmässigkeiten zu erklären. Der Autor selber stellt die Vermuthung auf, dass „der Strom, welcher die kathodische Polarisirung des Quecksilbers herbeiführt, lediglich die Bildung von Wasserstoffgas vorbereitet, indem er Kräfte einführt, die, von der Metallelektrode ausgehend, der Säure den Wasserstoff zu entreissen suchen, ohne ihn vollkommen frei machen zu können"; diese Vorstellung soll dann gleichzeitig das Auftreten von kapillarelektrischen Erscheinungen involviren. (Bei dem vom Verf. ganz richtig gekennzeichneten Stande der Sache dürfte aber doch die Vermuthung nahe liegen, dass in ihren Grundprinzipien die Auffassung von Helmholtz zutrifft, dass aber sekundäre Störungen vorhanden sind, deren Natur noch aufzuklären ist. D. Ref.)

Eine Anzahl Messungen über die Polarisationskapazität des Quecksilbers hat W. Lietzau[1] angestellt, die jedoch zu neuen Resultaten nicht geführt haben; er bestätigte, dass die Kapazität für Ladung stets grösser ist als für Entladung u. s. w. — Einige Berechnungen über den gleichen Gegenstand hat O. Wiedeburg[2] angestellt.

Ueber die elektrokapillaren Eigenschaften verdünnter Schwefelsäure hat Gouy[3] einige Versuche mitgetheilt, bei denen die Kapillarspannung h des Quecksilbers bei verschiedenen polarisirenden Kräften V gemessen wurde. Das Maximum von h ergab sich um so kleiner, je verdünnter die Lösung war, doch sind bei nicht allzuhohen Konzentrationen der Säuren die Aenderungen sehr klein. Der Werth von $\frac{d^2h}{dV^2}$ ist stets negativ, es besitzt h also weder

1) Wied. Ann. **55.** 338 (1895).
2) Ibid. **54.** 67 (1895).
3) Compt. rend. **121.** 765 (1895).

einen Inflexionspunkt noch einen Asymptotenzweig; obiger Werth ist ferner keineswegs konstant, sondern starken Schwankungen unterworfen.

Die Wirkung von Wechselströmen auf das Kapillarelektrometer hat B. Brunhes[1] untersucht und gefunden, dass dieselben auf die Stellung des Meniskus nur dann von Einfluss sind, wenn derselbe zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirt ist. Dies Resultat war vorauszusehen, denn nur beim Maximum hat eine positive Beladung des Meniskus einen Ausschlag im gleichen Sinne zur Folge, wie bei einer negativen Beladung, während bei einiger Entfernung vom Maximum eine positive Beladung gleich stark, aber entgegengesetzt wirkt, wie eine negative.

Elektrochemische Messapparate.

Im Folgenden sei auf eine Anzahl Messapparate hingewiesen, deren sich der Elektrochemiker häufig mit Vortheil wird bedienen können; von einer eingehenden Beschreibung wurde Abstand genommen, der Litteraturhinweis und eine Erläuterung des Prinzips der Methode dürfte genügen.

Ueber den Gebrauch des Jodvoltameters für die Messung schwacher Ströme theilte E. F. Herroun[2] mit, dass er mit folgendem Apparat gute Erfolge erzielte. Als Elektrolyt dient eine 10—15%ige neutrale Zinkjodidlösung, als Kathode eine in einem länglichen Becher nur wenig eintauchende und mit Leinen oder Filtrirpapier umhüllte Zinkelektrode, als Anode ein auf dem Boden des Bechers befindliche Platinplatte mit isolirter Zuleitung. Wenn der Versuch nicht zu lange dauert, diffundirt das unten abgeschiedene Jod nicht nach oben zum Zink; andernfalls empfiehlt sich anstatt des hohen Bechers die Anwendung eines U-Rohrs, dessen unterer Theil mit Asbest ausgestopft ist und in dessen Oeffnungen die Elektroden eintauchen, doch ist der innere Widerstand dieser Vorrichtung natürlich erheblich grösser.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Zinkstab entfernt und das abgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat und Stärke titrirt; 0,001314 g Jod werden pro Coulomb abgeschieden. Vergleiche mit dem Silbervoltameter gaben bis auf 1% stimmende Zahlen. Man kann die Natriumthiosulfatlösung so stellen, dass 1 ccm z. B. gerade 5 Coulomb angiebt.

---

1) Compt. rend. **120.** 616 (1895).

2) Phil. Mag. [5] **40.** S. 91 (1896).

Den Einfluss gelöster Gase auf das Silbervoltameter hat John M. Myers[1] untersucht; ein in einem Vakuum befindliches Silbervoltameter lieferte bei 20—40%igen Lösungen im Mittel 0,1% Silber weniger als in Luft. In einer Kohlensäureatmosphäre schied sich 0,055% Silber weniger, in einer mit Stickstoff gesättigten Lösung hingegen 0,05% Silber mehr aus als in Luft; in Sauerstoff hatten schon Schuster und Crossley (1892) 0,04% weniger als in Luft gefunden. — Der Widerstand der Silberlösung wird durch Evakuiren nicht merklich geändert. — Bei Stromstärken über 0,25 Ampère fand Verfasser im Vakuum eine Gasentwicklung an der Anode; die Frage, ob diese Gasentwicklung nicht einfach ein durch das Vakuum hervorgerufenes Kochen in Folge der Stromwärme ist, die natürlich an der Anode am stärksten auftritt, wird nicht diskutirt.

Ueber das Weston'sche Normalkadmiumelement haben W. Jäger und R. Wachsmuth[2] in der physikalisch-technischen Reichsanstalt eine eingehende Untersuchung angestellt; hiernach ist das Element ebenso leicht zu reproduziren wie das Normalelement von Clark, von dem es sich bekanntlich durch die Anwendung von Kadmium und Kadmiumsulfat anstatt Zink und Zinksulfat unterscheidet. Für den Temperaturkoëffizienten finden die Autoren

$$E_t = E_0 - 1{,}25 \times 10^{-5}\, t - 0{,}065 \times 10^{-5}\, t^2.$$

Der genaue Werth der elektromotorischen Kraft soll noch bestimmt werden, vorläufig wurde 1,025 legale Volt gefunden.

Die elektromotorische Kraft der Elemente L. Clark, Gouy und Daniell bestimmt Limb[3] nach einer früher[4] beschriebenen Methode zur Messung von elektromotorischen Kräften in absolutem Werthe. Er fand bei der Temperatur von 0°:

Latimer Clark-Element . .	1,4535	absol. Volt,
Gouy-Element	1,3928	„ „
Daniell-Element	1,0943	„ „

Die untersuchten Elemente wurden vor der Einwirkung des Lichts geschützt. Zum Daniell-Element wurde nach Fleming reine Zinksulfatlösung vom spez. Gewicht 1,100 bei 15° mit reinem amalgamirtem Zink, und reine Kupfersulfatlösung vom spez. Gewicht 1,100

1) Wied. Ann. **55.** 288 (1895).

2) Elektrotechnische Zeitschr. 1894 Nr. 37.

3) Compt. rend. **121.** 199 (1895).

4) Ibid. **118.** 847 (1894); die Methode besteht darin, dass das mittlere Potential der Enden eines Solenoids, in welchem ein Magnet von bekanntem magnetischen Moment rotirt, mit dem des zu untersuchenden galvanischen Elements verglichen wird.

mit einem Draht aus elektrolytischem Kupfer, auf dem unmittelbar vor dem Versuche eine frische Schicht Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen wurde, benutzt. In Folge einer leichten Oxydation des Kupfers steigt die elektromotorische Kraft innerhalb einer Stunde um mehr als ein Prozent. Giebt man dem Elemente die gewöhnliche Form und schaltet einen solchen Widerstand ein, dass die Stromdichte ungefähr 0,05 Amp. pro qdec. Elektrodenfläche beträgt, so ist die Potentialdifferenz von grosser Konstanz. Das Gouy-Element ist sehr widerstandsfähig, selbst gegen starke Misshandlungen; auch ist sein Temperaturkoëffizient sehr klein. Das Clark-Element hat zwar einen ziemlich grossen Temperaturkoëffizienten; sein Werth ist aber für eine bestimmte Temperatur durchaus unveränderlich. Das Element besitzt sehr grosse Konstanz, seine elektromotorische Kraft variirt nur um Zehntausendstel. Lord Rayleigh fand dafür nach einer völlig abweichenden Methode 1,4527 absol. Volt (bei 0 °).

Das Clark-Element als Stromquelle hat S. Skinner[1] untersucht; die Polarisation dieses Elements wächst der Stromstärke proportional; bei einer Stromdichte von 0,0001 Amp. pro Quadratcentimeter wirksamer Quecksilberoberfläche ist die Polarisation zu vernachlässigen und innerhalb dieser Grenzen kann das Element demgemäss dazu dienen, bei bekanntem äusseren und inneren Widerstand genau bekannte Ströme zu liefern.

Einige elektrochemische Vorlesungsversuche, besonders über den Einfluss der Stromdichte, hat R. Zsigmondy[2] beschrieben. — Einen elektrolytischen Elektricitätszähler hat E. Thomson (U. S. A. P. Nr. 532839, beschrieben Zeitschrift für Elektrochemie 1895/96 S. 12) konstruirt, welcher die entwickelte Knallgasmenge registrirt. — Einen Strommesser, der auf der elektrolytischen Endosmose beruhen soll, hat Mott[3] in Vorschlag gebracht.

Einen auf dem Prinzip der Poggendorff'schen Kompensationsmethode beruhenden neuen Kompensationsapparat der Firma Siemens & Halske hat A. Raps[4] beschrieben; derselbe erlaubt, Spannungen von 0,00001 bis 1500 Volt bis auf 0,1 % zu messen, d. h. auf diejenige eines Normal-Kadmiumelements zu beziehen.

---

1) Phil. Mag. **38.** 271 (1894).

2) Elektrochem. Zeitschr. **2.** 55 (1895).

3) Zeitschr. f. Elektrochemie 1895/96 S. 86; New-York, El. World 1895 **25.** 222.

4) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **15.** 215 (1895).

Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke giebt F. Kohlrausch[1] eine Reihe praktischer Winke. Als Zusatzwiderstände empfehlen sich solche, die das 4,5 fache des Brückendrahtes betragen und natürlich aus dem gleichen Materiale gefertigt sind. Beim Vergleich nur wenig verschiedener Widerstände werden zu beiden Seiten der Brücke obige Zusatzwiderstände gefügt; zur Ablesung hat man dann nur 4500 hinzuzufügen und das Komma um eine Stelle nach links zu schieben, um dann wie gewöhnlich (z. B. mit Hülfe der Obach'schen Tafeln) rechnen zu können. Beim Vergleich sehr verschiedener Widerstände schaltet man beide Zusatzwiderstände auf die gleiche Seite der Brücke und addirt dann zur Ablesung einfach 9000. Zur Kontrole der Endverbindungen des Brückendrahtes vergleicht man einfach zwei sehr verschiedene (z. B. 1 : 100 sich verhaltende) Widerstände mit und ohne Zusatzwiderstände; ist der Brückendraht richtig, so müssen die beiden Messungen übereinstimmen, andernfalls ist entsprechend an den Angaben des Brückendrahtes zu korrigiren.

Ferner beschreibt der Autor ein neues einfacheres Modell der Walzenbrücke; um die besonders bei Messungen mit Wechselströmen störenden elektrostatischen Kapazitäten zu kompensiren, bringt man passend an der Walzenbrücke einen kleinen Satz von Kondensatoren an. — Um bei Messungen von Flüssigkeitswiderständen die Reste der Polisarisation zu eliminiren, schaltet man zweckmässig dem Vergleichswiderstande eine Tauchelektrode (beschrieben von F. Kohlrausch, dies Jahrbuch 1894 S. 57) zu, die man in bestleitende Schwefelsäure je nach Bedürfniss zur Verbesserung des Minimums verschieden hoch eintauchen lässt.

Eine Methode zur Bestimmung grosser elektrolytischer Widerstände hat Frl. M. E. Maltby[2] ausgearbeitet; als Apparat dient der von W. Nernst[3] konstruirte dielektrische Apparat, das Prinzip ist im Wesentlichen das der Methode von Kohlrausch, nur dass anstatt gewickelter Widerstände ausschliesslich elektrolytische benutzt werden. Indem so Selbstinduktion völlig vermieden, die elektrostatische Kapazität ferner durch Kondensatoren variabler Kapazität eliminirt wird, gelingt es, mit von einem Saiteninduktor gelieferten Wechselströmen Widerstände exakt zu messen, die zwischen 100 und 30 Millionen Ohm liegen. Dieser Apparat dürfte es ermöglichen,

1) Wied. Ann. **56.** 177 (1895).
2) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 133 (1895).
3) Ibid. **14.** 622 (1893).

auch die äusserst schlecht leitenden Lösungen von Elektrolyten in Benzol, Aether oder dgl. mit der gleichen Bequemlichkeit wie wässrige Lösungen zu messen und so das Gebiet der elektrochemischen Forschung nach dieser Seite hin erheblich zu erweitern.

Wegen der Beschreibung der einzelnen Apparate, besonders auch der benutzten Widerstandsgefässe muss auf das Original verwiesen werden. Anwendungen ihrer Methode macht die Verfasserin bezüglich der Leitfähigkeit des Wassers, von Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur u. dgl. Auch wird eine Versuchsanordnung beschrieben, bei der anstatt des Telephons ein Hankel'sches Elektrometer zur Verwendung kam; letzteres hat die Verfasserin dadurch empfindlicher gemacht, dass sie anstatt des Goldblattes einen versilberten Quarzfaden anwandte.

II.

Spezielle und technische Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie.

Elektrische Energie aus chemischer Energie.

(Galvanische Elemente.)

1. Auf die **Elektroden,** bezw. die an denselben **in Lösung zu bringenden** oder zu **Depolarisationszwecken** zu verbrauchenden Stoffe bezieht sich eine Reihe von Vorschlägen, die einmal die **Erhöhung der elektromotorischen Kraft,** andrerseits die **Verringerung der Kosten der Elektricitätserzeugung** im Auge haben.

So will Barnett mit Hilfe seiner im 1. Jahrgange unsres Jahrbuches (S. 252) beschriebenen Kohleelektroden eine lebhafte Depolarisation von Zink-Kohleelementen durch Luft erreichen. Nach dem D. R. P. Nr. 81978 konstruierte er deshalb sein Element aus einem porösen, mit teigigem Elektrolyten *C* versehenen Gefässe *B*, in welchem die Anode *A* steht, und um welches die cylindrische aus Kohle bestehende und an ihrer Aussenseite mit Kohlefäden besetzte Kathode *K* angeordnet ist.

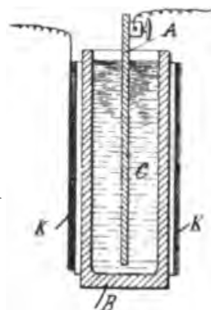


Fig. 1.

Warren (Chemical News 1895 Bd. 71, S. 2) glaubt durch Benutzung einer platinirten Bor-Kohlenstoff-Kathode ein Element von ausserordentlicher Leistungsfähigkeit gefunden zu haben. Die Anode besteht aus Zink. Der eigentliche Elektrolyt ist nicht genannt. Nur ist die Angabe gemacht, dass der Kathodenraum ein besonders präparirtes Mangansalz enthalte. Ein einzelnes dieser Elemente soll bei 3 Volt bis zu 2,5 Ampère liefern.

Thurnauer und Kohn bringen als **Depolarisationselektroden** Platten in Vorschlag, welche durch Zusammenpressen von Kupferoxyd mit Kupferchlorid und darauf folgendes Erhitzen der gepressten Platten auf höhere jedoch unterhalb des Schmelzpunktes von Kupferoxyd liegende Temperaturen erhalten sind. U. S. A. P. Nr. 552211 vom 31. December 1895.

Coehn (D.R.P. Nr. 79237 vom 1. Juli 1893 ab) empfiehlt für elektrochemische Prozesse, bei denen keine andere Anodenarbeit vorliegt, als Anoden Bleioxyd-Akkumulator-Platten zu benutzen, diese bis zur vollständigen Ladung im Bade zu lassen und sie dann in Kohle-Schwefelsäure-Bleisuperoxyd-Elementen zur Stromerzeugung zu verwenden.

Platner (D. R. P. Nr. 82100 vom 7. Februar 1895) will sein durch D. R. P. Nr. 81494 geschütztes Element durch Zusatz einer Cyaneisen abgebenden Verbindung vervollkommenen. Neben der in Ferro- oder Ferricyankali-Lösung stehenden Zinkelektrode ordnet er eine zweite etwa aus einem Drahtgeflecht bestehende mit einem Ferricyanide überzogene Elektrode an. Besteht die letztere z. B. aus mit Ferricyankupfer überzogenem Kupferdrahtgeflecht, so bildet sich bei der Stromentnahme einerseits Ferrocyanzink, andererseits wird Ferrocyankupfer unter Bildung von Ferricyankalium zu Kupfer reduzirt.

Die Eigenthümlichkeit des Elementes von Gardner (U. S. A. P. Nr. 543931) besteht hauptsächlich darin, dass die Klemmen für die Leitungsdrähte durch den Boden hindurch mit den Elektroden verbunden sind. Im Innern der Zelle soll ein guter Kontakt mit den Anoden durch Metallfedern gesichert werden.

Die folgenden drei Vorschläge, welche hier auch gleich Erwähnung finden mögen, beabsichtigen Konstruktionsverbesserungen an Element-Elektroden.

Heils Verfahren (D. R. P. Nr. 82013) betrifft die Herstellung von Kupferoxydelektroden für Kupferoxydelemente.

Ein Stück Silberblech, das mit Kupfer legiert ist, wird in erhitztem Zustand mit Schwefel bestrichen. Sobald der Schwefel schmilzt, bildet sich auf dem Silberblech ein grauer Ueberzug. Der Schwefel wird nun entfernt und, nachdem sich der auf dem Silberblech in noch flüssigem Zustand befindliche Schwefel mit dem Silber vollständig verbunden hat, abermals auf letzteres aufgetragen. Hat durch diese Behandlung auf dem mit Kupfer legierten Silber sich eine genügend dicke Schicht Schwefelsilber gebildet, dann wird dasselbe ohne grosse Mühe von dem Silberblech abgelöst. Das Silber kann durch eine solche Behandlung auch vollständig in Schwefelsilber verwandelt werden. In das auf diese Weise gewonnene Schwefelsilber, welches sehr leicht schmelzbar ist und in Stab-, Cylinder- oder Plattenform gegossen werden kann, wird für die Ableitung des Stromes ein Silberdraht oder -streifen oder auch ein mit Silber überzogener Kupferstreifen in glühendem Zustande an einem Ende eingeschmolzen. Die Ver-

bindung eines solchen Metalldrahtes oder Streifens mit dem Schwefelsilber ist eine sehr sichere, da der glühende Metalltheil mit dem Schwefelsilber innig verschmilzt.

Die Schwefelsilberelektrode wird nun in Chlorammoniumlösung einer amalgamirten Zinkplatte gegenüber gestellt. Beide Elektroden werden durch einen entsprechenden Widerstand so lange verbunden, bis die Stromentwicklung nahezu aufhört.

Hierbei soll sich nun Schwefelwasserstoff entwickeln. Die Sulfide werden also ganz oder grösstentheils zu Metallen reduzirt, welche in sehr porösem Zustande zurückbleiben. Wird diese Elektrode nun gewaschen und getrocknet, so oxydirt sich das auf dem Silber fein vertheilte Kupfer zu Kupferoxyd. Ein mit Hülfe dieser Elektrode, in Chlorammoniumlösung mit Zink zusammengestelltes Element soll eine elektromotorische Kraft von 1,3 Volt geben und auch als Sekundärelement brauchbar sein.

Den Gegenstand eines englischen Patentes (Nr. 19191 von 1894) von Alimonda bildet eine „Methode, um den Metallpol oder Ableitungsdraht an Kohlenelektroden sicher zu befestigen".

Ein kurzes Stück Platindraht *m* wird an dem einen Ende rechtwinklig abgebogen, so dass ein kleiner Haken entsteht und dieser in der aus Figur 3, welche einen Querschnitt des oberen Theiles der Kohlenelektrode *K* vorstellt, ersichtlichen Weise an die Kohlenplatte angelegt. Ein kleineres Kohlenstück *B* wird darauf über den Platindraht gekittet, so dass dieser vollkommen unbeweglich und fest sitzt.

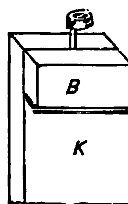


Fig. 2.



Fig. 3.

In Todd's Trockenelementen schliesslich besteht die Hauptneuerung in einer hohlen, oben durch einen Stöpsel verschliessbaren Kohlenelektrode, durch welche Flüssigkeit in die Zelle eingeführt werden kann. (U. S. A. P. Nr. 548730 vom 6. Februar 1894).

Ueber den Ersatz der metallischen Lösungselektroden in galvanischen Elementen durch Kohle oder Kohlengase ist im Anschluss an die vorigjährigen Verhandlungen der deutschen elektrochemischen Gesellschaft (s. dieses Jahrbuch I. Jahrgang S. 74) noch viel geschrieben worden. Es sind besonders einige Gegner des Borchers'schen Elementes aufgetreten, welche aus Versuchen oder mathematischen Spekulationen auf die Unbrauchbarkeit desselben schliessen zu müssen glauben. Ueber die Vorgänge in diesem Elemente sind bis jetzt nur

Ansichten, aber noch keine endgültigen Beweise bekannt geworden. Zum Theil drehte sich der Streit thatsächlich um „des Kaisers Bart“. Mit Rücksicht darauf, dass die in verschiedenen Zeitschriften geführte Polemik bisher keine Entscheidung herbeigeführt hat, dass Borchers vielmehr den eingeschlagenen Weg noch immer für richtig hält und weitere Resultate seiner Untersuchungen, die wohl im Jahre 1896 zu erwarten sind, zusagt, mögen Interessenten auf die Veröffentlichungen von Reed, Robert Mond (nicht zu verwechseln mit Ludwig Mond), Häussermann, Barnes und Veesenmeyer, Bucherer, Quincke, verwiesen sein. Die Artikel finden sich in den Zeitschriften: Electrician (London), Electrical World (New York), Zeitschrift für angewandte Chemie, Journal of the Franklin Institute. Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure vom Jahre 1895; Referate der meisen dieser Artikel nebst Entgegnungen von Borchers in Jahrgängen I und II der Zeitschrift für Elektrochemie.

Tatlow (Electrician 1895, Nr. 3) hat ein Element zusammengestellt, welches Kupferchlorid- und Kupferchlorürlösung getrennt durch eine poröse Scheidewand enthielt und bei Anwendung von zwei Kohleelektroden 0,2 Volt lieferte. Beim Einleiten von Kohlengas oder beim Einrühren von Petroleum in das Kupferchlorür stieg die elektromotorische Kraft auf 0,36 Volt.

Ueber einen noch älteren, bisher aber noch nicht veröffentlichten Versuch der Konstruktion eines mit Kohlegasen betriebenen Elementes berichtet C. Hering an die Electrical World (New York, 1895) wie folgt: Unter Hinweis auf die kürzlich von Borchers angestellten Experimente mag der folgende einfache Versuch, welcher 1883 von Herrn von Dobrowolsky und mir gemacht wurde, von Interesse sein, da er genau zu zeigen scheint, dass eine Zelle bequem hergestellt werden kann, in welcher die kalte Verbrennung von Kohlengas (oder wenigstens ein bestimmender Theil davon) mit atmosphärischer Luft eintritt, welche ihre Energie in der Form eines elektrischen Stromes zeigt. Zwei Kohlen, wie bei den Leclanché-Zellen, werden sorgfältig gereinigt und mit Platinmoor überzogen; dann werden sie in veedünnte Schwefelsäure gelegt und auf einige Zeit kurzgeschlossen, um sie zu entladen, wenn etwa eine Potentialdifferenz bereits vorhanden sein sollte. Eine der Platten wurde dann in ein Gefäss, mit gewöhnlichem Leuchtgas von den Strassenleitungen angefüllt, gelegt und die andere der Luft ausgesetzt. Nach einer kurzen Zeit wurden beide in die verdünnte Schwefelsäure gebracht und mit einem Galvanometer verbunden, welches aus schwachen Drahtwindungen um einen Taschenkompass bestand. Der erhaltene

Strom verursachte, wenn er in bestimmten Zeitintervallen ein- und ausgeschaltet wurde, dass die Nadel sich sehr schnell um sich selbst drehte. Es mag hierbei noch bemerkt werden, dass ein kleiner Motor mit der so erhaltenen Kraft in Betrieb gesetzt wurde. Es wurden weiter keine Messungen gemacht, da es von keinem praktischen Interesse schien und wir damals keine geeigneten Messinstrumente hatten.

Bei Untersuchungen, die D. Korda (Compt. rend. 1895, Bd. 120. 615) daraufhinanstellte, ob bei der Reduktion von Metalloxyden durch Kohle ein Theil der in Freiheit gesetzten chemischen Energie sich als elektrische Energie äussere, fand er, dass bei direkter Berührung von Baryumsuperoxyd mit Kohle bei dunkler Rothgluth eine elektromotorische Kraft von ungefähr 1 Volt auftritt. Die Versuche wurden, um alle fremden Einflüsse auszuschliesen, auf die einfachste Weise angestellt; beispielsweise wurde eine Kohlenplatte mittels eines Platindrahtes mit dem negativen, ein Stück Baryumsuperoxyd ebenfalls mittels eines Platindrahtes mit dem positiven Ende eines Voltmeters verbunden und dann das Superoxyd innerhalb einer Bunsenflamme gegen die Kohle gepresst. Bei dunkler Rothgluth trat lebhaftes Erglühen unter Kohlensäureentwicklung und Reduktion des Superoxyds zu Baryumoxyd ein; die Voltmeternadel schlug dabei von 0,85 bis 1 Volt aus und blieb ziemlich konstant auf diesem Ausschlage, so lange noch Superoxyd vorhanden war. Beim Erhitzen beider, in Berührung mit einander befindlichen Körper in einem Tiegel auf freiem Feuer zeigt sich dieselbe Erscheinung; die Voltmeternadel geht sofort zurück, wenn man den Tiegel vom Feuer entfernt. Der innere Widerstand eines solchen Elementes wurde zu 13,6 Ohm bestimmt. Da bei der Reaktion zwischen Baryumsuperoxyd und Kohle 73,45 Kal. frei werden, die einer elektromotorischen Kraft von 1,58 Volt entsprechen, so tritt also nach der beobachteten elektromotorischen Kraft von ca. 1 Volt ungefähr $^2/_3$ der gesammten freiwerdenden Engergie als elektrische Energie auf. — Die Dioxyde des Kupfers, Bleis und Mangans geben unter gleichen Umständen keine elektromotorische Kraft, da die gebildeten Reduktionsprodukte gut leiten und daher sofort Kurzschluss eintritt. Trennt man dagegen Kupferdioxyd von der Kohle durch eine Schicht von reinem, trocknem Kaliumkarbonat, welches in geschmolzenem Zustande leitend und gleichzeitig von der Kohle zersetzt wird und seinerseits das Dioxyd reduzirt, so tritt eine elektromotorische Kraft von bis zu 1,1 Volt auf. Der innere Widerstand eines solchen Kupferdioxyd-Kohle-Elementes beträgt 3,2 Ohm.

Reed hat einige Abhandlungen über Gaselemente in der New York Electrical World (1895, Bd. 25, S. 419 und 482) veröffentlicht, in denen er bemüht ist, zunächst eine seiner früheren Behauptungen zu beweisen, nach welcher nur eleklrolytisch hergestellte Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) in Gaselementen Strom liefern. Ausserdem hat er aber auch die Absicht, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich Wasserstoff und Kohlengase in Gaselementen mit Sauerstoff vereinigen. Wir müssen die Fortsetzung der Abhandlungen erwarten, bevor wir uns ein Urtheil über dieselben gestatten können.

Von grossem Interesse für alle, welche mit Gaselementen Versuche machen, wird eine Mittheilung von Professor Carhart sein, Platinblech mit Platinschwarz zu überziehen. Er elektrolysirt zu diesem Zwecke eine Zinksulfatlösung zwischen Platinelektroden bei einer Stromdichte von 100 Ampère per Quadratmeter. Lässt man nun die mit Zink bedeckte Kathode 24 Stunden in der Lösung stehen, so findet man die Oberfläche des Platins in Platinschwarz verwandelt, welches nicht etwa als mehr oder weniger fester Ueberzug, sondern als nicht leicht abzureibende Oberflächenumformung des Bleches erscheint. (El. World; 1895, Bd. 26, S. 551.)

2. An **Elektrolyten** für galvanische Elemente hat man wenig Verbesserungsfähiges gefunden und unter diesbezüglichen Vorschlägen wieder ist wenig Gutes zu vermerken.

Hübner (Engl. P. Nr. 21330 von 1895) hält die schleimige Flüssigkeit, welche beim Behandeln von Cellulose mit kaustischem Alkali und darauf folgendem Zusatze von Schwefelkohlenstoff entsteht, auch für Zink-Kohleelemente verwendbar; er wird mit seiner Meinung aber wohl ziemlich vereinzelt dastehen (vergl. auch Akkumulatoren).

Auch die Lösungen von Milchsäure und Lactaten, welche Schaefer (U. S. A. P. Nr. 535464 vom 12. März 1895) als Elektrolyte empfiehlt, werden keine im Verhältnisse zu ihren Werthen stehenden Vorzüge aufweisen können.

Grössere Beachtung verdienen die von Bolton (Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, II S. 5) eingeführten Verbesserungen des Callaud-Elementes (Kupfer in konzentrirter Knpfervitriollösung, auf welcher eine verdünnte Zinksulfatlösung schwimmt, in die wieder ein hohler Zinkcylinder als Anode eingehängt ist). Es ist klar, dass, wenn zwei im spezifischen Gewichte nur wenig von einander verschiedene Lösungen übereinander geschichtet werden, selbst schwache Erschütterungen die ohnehin schon starke Diffusion beschleunigen. Diese Uebelstände hat Bolton dadurch beseitigt, dass er eine dieser

Lösungen gelatinirte. Durch Messungen hat er dann nachgewiesen, dass die Nachtheile der Gelatine-Schicht, Erhöhung des inneren Widerstandes, im Vergleich zu den Vortheilen (Verhütung der Diffusion, Transportirbarkeit des Elementes u. s. w. nur sehr geringe seien. Diese Messungen wurden an folgenden Elementen vorgenommen:

a) Gewöhnliches Callaud-Element (als Kathode diente in allen Fällen eine Bleiplatte, die bekanntlich sofort mit Kupfer überzogen wird) als Vergleichselement.

b) Ein Callaud-Element, dessen Kathode mit Kupfervitriolkrystallen bedeckt und dann 8 cm hoch mit einer gelatinirenden Kupfervitriollösung übergossen war, über welche man dann nach dem Erstarren derselben eine verdünnte Zinklösung in Kontakt mit der Zinkanode geschichtet hatte.

c) Bei einem dritten Elemente wurde die Anode mit Kupfervitriolkrystallen bedeckt und der Ableitungsdraht durch ein etwa 4 cm weites Glasrohr geführt, welches ebenfalls mit Kupfersulfatkrystallen angefüllt war und ein Nachfüllen des verbrauchten Vitriols gestattete. Um die Röhre herum wurde eine gelatinirte Lösung von Zinksulfat gegossen und auf diese nach dem Erstarren die gleiche aber nicht gelatinirte Lösung als Elektrolyt für die Zinkelektrode.

Da während der Ruhe der Elemente aus der Gelatine $CuSO^4$ diffundirt; so wurden auf Vorschlag Ostwalds auf die Oberfläche der Gelatine Zinkschnitzel gestreut, welche das diffundierende $CuSO^4$ sofort zerlegen. Auf diese Weise ist ein Verschmutzen der Zinkelektrode auch während der Nichtinanspruchnahme der Elemente vermieden. Nach dreiwöchigem Gebrauch sämmtlicher drei Elemente war die Zink-Elektrode im Callaud-Element gewöhnlicher Zusammensetzung wie gewöhnlich stark mit Kupfer bedeckt, während sie in den Gelatine-Elementen völlig rein geblieben war. Ausser einigen eingeschlossenen Gasblasen war auch die Gelatine unverändert. Die Elemente wurden alle 24 Stunden gemessen, nachdem sie die ganze Zeit über zu irgend welcher Arbeitsleistung verwandt worden waren, wobei auch andauernde Kurzschlüsse nicht vermieden wurden.

Umstehende Tabelle (S. 46) enthält die Versuchsergebnisse.

Die Widerstandsmessungen wurden mit einem Universalgalvanometer von Siemens & Halske vorgenommen, die Messungen der Spannung und der Stromstärke mit einem Torsionsgalvanometer derselben Firma. Die erste Messung zeigt die Werthe der frisch zusammengesetzten Elemente. Aus ihr ist es ersichtlich, dass der innere Widerstand der Gelatine-Elemente nur um ca. 12,5 % höher

Datum	Gewöhnliches Callaud-Element			Gelatine-Element mit $ZnSO_4$ Gelatine und Füllrohr			Gelatine-Element mit $CuSO_4$ Gelatine ohne Füllrohr		
	Ω	Volt	Amp.*)	Ω	Volt	Amp.*)	Ω	Volt	Amp.*)
26. Februar	16,55	0,94	0,066	18,62	0,94	0,061	18,51	0,93	0,062
27. „	11,73	0,96	0,069	13,24	0,96	0,065	13,15	0,96	0,066
28. „	8,24	0,98	0,071	10,15	0,97	0,068	10,06	0,98	0,069
1. März	7,62	0,99	0,081	6,71	0,99	0,078	6,55	0,98	0,077
2. „	5,27	1,00	0,098	5,75	1,01	0,091	5,51	1,00	0,089
3. „	4,90	1,01	0,140	5,42	1,02	0,158	5,48	1,02	0,125
4. „	4,91	1,02	0,190	5,40	1,02	0,170	5,40	1,02	0,150
5. „	4,90	1,02	0,218	5,40	1,02	0,190	5,38	1,02	0,167
6. „	4,89	1,03	0,217	5.42	1,02	0,200	5,37	1,02	0,168
7. „	4,90	1,03	0,218	5,42	1,01	0,200	5,38	1,02	0,166
8. „	4,90	1,03	0,218	5,40	1,02	0,201	5,38	1,02	0,168
9. „	4,90	1,03	0,216	5,40	1,02	0,200	5,38	1,03	0,167

*) Gemessen bei $^1/_9$ Ω äusseren Widerstandes.

ist als derjenige des gewöhnlichen Callaud-Elements, nach etwa sechs Tagen werden die Elemente völlig konstant und in ihren Werthen einander fast gleich, der Widerstand der Gelatine-Elemente nur noch 10,2 % grösser wie der des gewöhnlichen Elements, jedoch sind die Werthe des Gelatine-Elements mit $ZnSO_4$ Gelatine und Füllrohr in Anbetracht der grösseren gelieferten Stromstärke günstiger als die des Elements mit $CuSO_4$ Gelatine. Es ist selbstverständlich, dass auch die überstehende Lösung gelatinirt werden kann, dieses unterbleibt jedoch besser der bequemeren Erneuerung der $ZnSO_4$-Lösung wegen. — Vor der Papiermasse, Sägespänen etc. hat die Gelatine den grossen Vorzug, dass in ihr sich kein Kupfer abscheidet, sie ist viel sauberer zu handhaben, kann immer wieder benutzt werden, hat die Annehmlichkeit, dass sie durchsichtig ist und den Vorzug vor dem Siemens-, Varley- etc. Element, dass der innere Widerstand durch die Anwendung der Gelatine nur unbedeutend vergrössert wird.

Nach Hammerl's Untersuchungen über das beste Mischungsverhältniss für die Füllung von Chromsäure-Elementen, soll ein Gemisch aus 1200 g Wasser, 300 g Schwefelsäure und 65 g Chromsäure die besten Ergebnisse in Bezug auf minimalsten Zinkverbrauch bei maximalster Leistung des Elementes ergeben haben. (Elektrot. Zeitschr. 1895, S. 469.)

Dietrich (Elektrotechn. Zeitschrift 1895) und Grünwald (Elektrotechn. Anzeiger 1895) streiten sich über die Vorzüge eines

Glycerinzusatzes und einer Oelschicht zur Verhütung der Verdunstung der Flüssigkeiten galvanischer Elemente. Da unparteiische Aeusserungen und vergleichende Vorschläge noch nicht vorliegen, mag auf die Quellen verwiesen sein.

3. Auf **Diaphragmen und anderes Zubehör** galvanischer Elemente beziehen sich einige patentierte Vorschläge von Jeanty. Der eine betrifft poröse Zellen, welche, um weniger haltbare Elektroden zu stützen, innen mit Trag- oder Stützrippen versehen sind (D. R. P. Nr. 83857, Referat mit Abbildungen in der Zeitschrift für Elektrochemie II. Jahrgang, 1895.)

Nach dem andren Patente (D. R. P. Nr. 83 856) sollen Elemente einmal mit einem Vorrathsgefässe für Depolarisationssalze und mit einer Abflussvorrichtung für ausgenutzte Lösungen versehen werden. Auch bezüglich dieses Vorschlages mag auf die eben angeführten Quellen verwiesen sein, da sich der gleiche Zweck mit den mannigfachsten Hülfsmitteln erreichen lässt.

Um bei Elementen mit Kohleelektroden einen möglichst guten Kontakt zwischen diesen und den Polklammern zu sichern, soll nach Fuller (Engl. P. Nr. 23441 von 1894) zunächst ein Stück Platin in das obere Ende des Kohlekörpers eingelassen werden, so aber, dass es über den Elektrodenrand hervorsteht. Nun giesst man in bekannter Weise eine Bleikappe um die obere Kante der Kohle. Die Haltbarkeit der Bleikappe wird an der Berührungsstelle mit dem Platin jedenfalls von geringer Dauer sein.

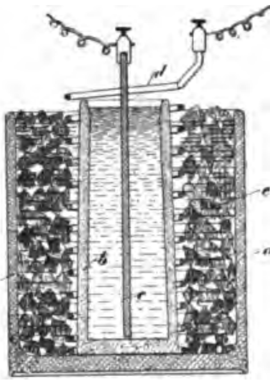
Die Patentschrift bringt dann noch die Beschreibung der Herstellung eines mit derartig vorbereiteten Kohlepolen versehenen Trockenelementes. Die Kohle wird in eine poröse Thonzelle gestellt, der unausgefüllte Raum in dieser mit einer Mischung von Kohlenklein und Braunstein ausgefüllt und das Ganze durch eine Lösung von Chlorzink und Salmiak getränkt. Das Ganze wird nun in ein etwas weiteres, cylindrisches Gefäss gestellt und der jetzt bleibende Zwischenraum mit Gypsbrei ausgegossen. Der Gyps wird mit Chlorzink-Salmiaklösung angemacht.

4. Zahlreicher sind die Vorschläge zur **Verbesserung bekannter Elemente,** bezw. zur Nutzbarmachung derselben für besondere Zwecke.

Die ursprüngliche Volta'sche Säule ist von Beckwith (U. S. A. P. Nr. 542459 vom 9. Juli 1895) in wenig veränderter Form wieder erfunden worden.

Eine neue Form des Daniell-Elementes wird von Mac Donald empfohlen. Nach seinem englischen Patente Nr. 8808

von 1894 ist die Konstruktion folgende: In dem Glasgefässe *a* steht die poröse Thonzelle *b* und innerhalb dieser, in gesättigter Kochsalzlösung, die Zinkplatte *c*. Um das Thondiaphragma *b* ist auf der äusseren Seite ein Kupferdraht *d* schraubenartig gewunden; das aus dem Gefäss hervorragende Ende ist mit einer Klemme versehen und bildet den anderen Pol des Elements. Der Raum zwischen Diaphragma und Gefäss ist mit Kupfervitriol und Kupfersulfatlösung ausgefüllt. An Stelle der Vitriolkrystalle können auch Kohlenstücke treten; diese überziehen sich im Laufe der Zeit mit elektrolytischem Kupfer und repräsentiren dann eine erhebliche Kathodenoberfläche. Das Element soll billig, kräftig und dabei einfach sein.


Fig. 4.

Den Zink-Kohleelementen hat man mehr Beachtung geschenkt.

Ein Element von Libbey (U. S. A. P. Nr. 536689 vom 2. April 1895) enthält Zinkgitter, denen auf beiden Seiten Kohlenplatten gegenüberstehen. Die Erregerflüssigkeit (z. B. verdünnte Schwefelsäure) wird durch Badeschwamm oder irgend ein anderes Flüssigkeiten zurückhaltendes Material aufgenommen. Durch ein Reservoir, das sich über den Zellen aufgestellt befindet, wird die Säure tropfenweise in die Zwischenräume zwischen den Zink- und Kohlenplatten, welch letztere ebenfalls mit zahlreichen Löchern versehen sind, eingeführt. Dabei soll die am Zink sich bildende neutralisirte Lösung durch die Kohlenplatten hindurchfliessen und dergestalt den Zufluss frischer Flüssigkeit zum Zink ermöglichen.

Wie der Erfinder dies zur Ausführung bringt, ist aus Beschreibung und Skizze nicht zu ersehen. Seine Ansichten über Behandlung und Verwendung der Elemente sind reichlich optimistisch gefärbt.

Eine von Rushton konstruirte Tauchbatterie (Engl. P. Nr. 8480 von 1894) enthält in einem länglichen Troge eine Anzahl schräg gestellter Kohleplatten, die untereinander in elektrischer Verbindung stehen. Die zwischen je zwei Kohlen hängenden Zinkelektroden sind so auf den Rand des Gefässes gehängt, dass jede einzelne Zinkplatte um die, durch die beiden Aufhängepunkte gehende,

horizontale Achse gedreht werden kann. Bei einem bestimmten Niveaustand des Elektrolyts kann durch Drehung der Zinkplatten ein grösserer oder kleinerer Teil derselben in die Flüssigkeit getaucht werden. Durch entsprechende Führungen können sämmtliche Zinkplatten zugleich gedreht werden.

Morrisot hat ein Zink-Kohleelement von hoher elektromotorischer Kraft in folgender Weise zusammengestellt (L'industrie électrique, 1895, S. 367). Im äussern Gefässe desselben befindet sich der aus Retortenkohle bestehende positive Pol inmitten der depolarisirenden Flüssigkeit, eines Gemisches von einem Volum Schwefelsäure und drei Volum in der Kälte gesättigter Kaliumbichromatlösung. Durch Krystalle dieses Salzes, welche in den obern Theil der Flüssigkeit auf einem kurzen Trichter eingehängt sind, wird sie stets gesättigt gehalten. In der Flüssigkeit steht eine mit verdünnter Natronhydratlösung von spezifischem Gewicht 1,05 gefüllte Thonzelle. In die verdünnte Natronlauge taucht eine zweite kleinere Thonzelle; dieselbe ist mit konzentrirter Natronhydratlösung vom zpezifischen Gewicht 1,25 gefüllt, welche den aus amalgimirtem Zink bestehenden negativen Pol umgiebt. Die elektremotorische Kraft dieses Elements ist anfänglich 2,5 Volt, geht dann bald auf 2,4 Volt herab, welch letzterer Werth nun aber bei ununterbrochenem Stromschlusse mindestens zehn Stunden lang konstant bleibt. Der innere Widerstand ist ungefähr 0,8 Ohm, er variirt mit der Beschaffenheit, speziell mit der Dicke der Diaphragmen. Unmittelbar nach der Zusammenstellung des Elements ist der Widerstand grösser und somit die Intensität geringer, bis die Diaphragmen völlig durchtränkt sind; erst nach ungefähr einer Stunde, wenn das letztere geschehen ist, erhält das Element seinen normalen Wirkungswerth. — Der Ersatz der das Zink umgebenden verdünnten Säure durch Natronhydratlösung erhöht im gewöhnlichen Poggendorf-Element die elektromotorische Kraft um ca. 0,4 Volt. (Das Gleiche tritt auch beim Bunsen-Element ein.) Der dadurch erzielte Vorteil wird aber, wenn man sich nur auf diese Aenderung beschränkt, bald durch das rasche Anwachsen des Widerstands illusorisch gemacht, da infolge der Diffusion der Flüssigkeiten durch das Diaphragma hindurch das Natronhydrat sich in neutrales Chromat umwandelt und das Zink sich mit einem Ueberzuge von Zinkoxydhydrat bekleidet. Diese Diffusion wird nun beträchtlich verlangsamt und ihre Wirkung vermindert durch Einschaltung der verdünnten, zwischen den beiden Diaphragmen enthaltenen Natronlauge. Der Widerstand wird dadurch nur wenig vergrössert. Zweckmässig ist es, von Zeit zu Zeit, etwa alle drei Stunden, un-

gefähr den dritten Theil dieser verdünnten Natronlauge zu entfernen und durch frische Lauge gleicher Konzentration zu ersetzen; man erzielt dadurch eine fast absolute Konstanz des Elementes. Ersatz der Natronlauge durch Kalilauge, oder des Kaliumbichromats durch Natriumbichromat, bietet keinen Vortheil. Das Zink wird von der alkalischen Flüssigkeit weniger angegriffen als von den Säuren in den anderen Elementen. Nach ungefähr zehnstündigem Gange des Elementes findet man das Zink mit einer grauen Schicht überzogen. Durch Eintauchen des Zinks während einiger Augenblicke in angesäuertes Wasser wird der Ueberzug entfernt und dem Elemente sein ursprünglicher Wirkungswerth wieder ertheilt. Bei nur kurzem Gebrauche des Elements ist das Amalgamiren des Zinks unnöthig.

Eine Form der von Boynton vorgeschlagenen Elemente ist nach dem U. S. A. P. Nr. 550 039 vom 19. November in Fig. 5 ab-

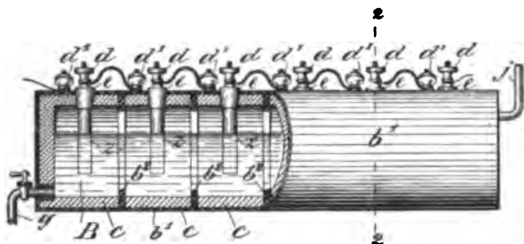


Fig. 5.



Fig. 6.

gebildet. Ein horizontal angeordneter Cylinder b^1 aus Hartgummi oder anderem nicht leitenden Materiale ist mit Kohlencylindern c ausgesetzt, die wieder durch Isolirringe b^2 von einander getrennt sind. Durch Stöpsel e isolirt sind Zinkelektroden z in die Zellen eingelassen. Die mit Klemmschrauben d und d^1 versehenen Elektroden sind hinter einander geschaltet. Der Elektrolyt B kann bei j ein-, bei g abgelassen werden.

Eine neue Form von alkalischen Zink-Kupferoxydelementen bringt Gordon in Vorschlag. (U. S. A. P. Nr. 536 762 vom 2. Juli 1895.) In einem mit Aetznatronlösung gefüllten und dicht verschlossenen Gefässe hängt ein doppelwandiger Hohlcylinder aus durchlochtem Blech. Der ringförmige Hohlraum ist mit granulirtem Kupferoxyd gefüllt. Innerhalb des inneren Cylinders hängt der Zinkpol.

Mit den nachstehenden Vorschlägen gehen wir zu einer Klasse von Elementen über, welche man trotz ihres nicht immer gleichen

elektrochemischen Charakters gewöhnlich unter dem Namen geschlossene oder Trockenelemente zusammenfasst.

So wird von Vohwinkel (Engl. P. Nr. 8350 von 1894) eine kleine Batterie von Elementen beschrieben, welche in einem Spazier-

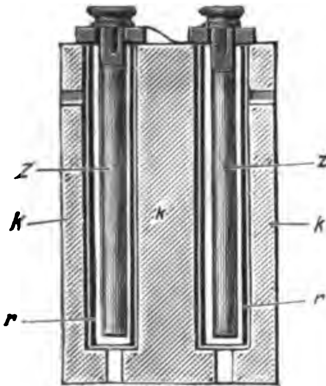


Fig. 7.

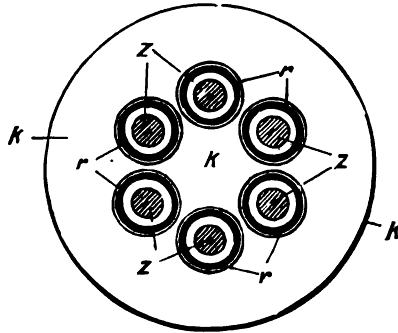


Fig. 8.

stocke untergebracht werden kann und zur Beleuchtung einer kleinen, im Knopf derselben angebrachten Glühlampe dient. Eine Batterie von 70 mm Höhe und 50 mm Durchmesser kann 3 Ampères bei 12 Volts Spannung liefern.

In Figur 7 und 8 ist die Konstruktion der Elemente näher dargelegt. Anstatt, wie bisher üblich, für jedes Element einen besonderen Zellbehälter zu verwenden, sind in einem cylindrischen Block aus Ebonit *k* zur Längsachse des Cylinders parallel liegende Bohrungen angebracht, welche die Elektroden der Elemente enthalten. Das Zinkblech *r* legt sich dicht an die Bohrwand an und die Gegenelektrode *z* hängt als Stift konzentrisch innerhalb des Zinkmantels. Die Elektroden endigen am oberen Ende mit passenden Schraubengewinden, welche sowohl zur Befestigung als zur Verbindung der Elektroden unter sich (in Hintereinanderschaltung) dienen.

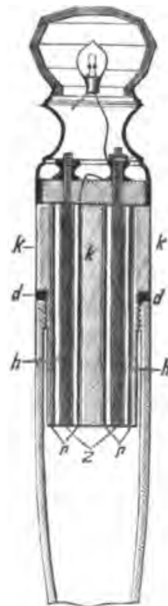


Fig. 9.

Wird der Ebonitblock in Säure getaucht, dann tritt zwischen den Endpolen der kleinen Batterie eine Spannung auf, welche, wenn der Stromkreis durch eine kleine Glühlampe geschlossen wird, einen genügenden Strom durch diese sendet. In Figur 9 ist die Anwendung der Anordnung für Spazierstöcke illustrirt.

So lange z. B. der Stock, dessen Körper hohl und gegen die angewendete Lösung widerstandsfähig sein muss, in senkrechter Lage ist, hat die Flüssigkeit keinen Zutritt zu den Elektroden, wohl aber, wenn der Stock geneigt oder umgekehrt wird.

Ein englisches Patent (Nr. 17 741 von 1894) von Lessing beschäftigt sich mit der Verbindung der äusseren Stromleitung mit den Zinkelektroden. Statt Messingschrauben an dieselben anzusetzen oder Kupferdraht anzulöthen oder anzuniethen, soll das Zinkblech, aus welchem die Elektrode gebildet wird, so abgeschnitten werden, dass ein Fortsatz an demselben bleibt, an welchen dann die äussere Leitung angeschlossen werden kann. Dieser Theil der Erfindung ist zwar praktisch aber nicht neu.

Ausserdem schlägt der Erfinder für geschlossene Elemente als Ventil ein Bleiröhrchen vor, das, wenn das Element transportirt werden soll, zugehämmert werden kann, wodurch dem Ausfliessen von Flüssigkeit vorgebeugt wird.

Ohne sich auf Angabe von Messungsergebnissen einzulassen, beansprucht Hellesen für sein Element den Vorzug eines äusserst geringeren innern Widerstandes. Bei der in der deutschen Patentschrift Nr. 81332 (auch in der Zeitschr. für Elektrochemie 1895, II. Jahrg.) angegebenen Einrichtung mag das anfangs zutreffen. Ob die Konstruktion eine sehr dauerhafte ist, muss die Praxis lehren. Auf den ersten Blick erweckt es nicht diesen Eindruck.

In Ludwigsen's Trockenelemente (D. R. P. Nr. 80026) befinden sich die Erregermasse und die depolarisirende Substanz vor Ingebrauchnahme des Elementes in vollstänig getrennten, geschlossenen Räumen eines Behälters. Eine vorzeitige Einwirkung der Elektroden während der Aufbewahrung und des Versandes des Elementes ist demnach ausgeschlossen. In den Figuren 10 und 11 bezeichnet *a* die Kohlen- und *b* die Zinkelektrode. Die Erregermasse ist in dem Raum *e* untergebracht und mit einem geeigneten als Träger dienenden Stoff trocken vermischt. *d* ist die depolarisirende, die Kohle umgebende Masse.

Von der übrigen Einrichtung des Elementes sei nur noch der folgende, den Gegenstand der Erfindung bildende Theil erwähnt.

An zwei diagonal gegenüber liegenden Ecken des Elementes sind mehrfach durchlöcherte Papierröhren *f f* eingelassen, welche durch den dicht schliessenden Deckel hindurchgeführt sind und in die Erregermasse tauchen. Diese Röhren sind unten und oben offen, können aber an ihrem oberen, trichterförmig erweiterten Ende durch Wachsstöpsel *g g* verschlossen werden.

Seitlich von diesen Papierröhrchen sind die Glasröhren *h* h^1 angeordnet, welche mit hygroskopischem Salze gefüllt und unten wie oben beständig geschlossen sind. Diese Röhren sind mit seitlichen Ansätzen *i i* ausgerüstet, welche in die entsprechenden Löcher der Papierröhren *f f* hineinragen.

In diesem Zustand kann das Element unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden, ohne dass es irgend welche Veränderungen erleidet, da keine Flüssigkeit vorhanden ist.

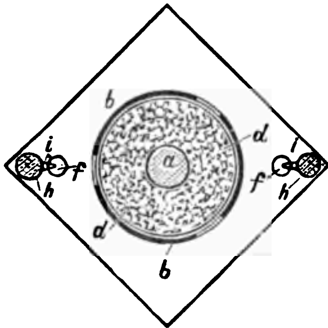


Fig. 10.

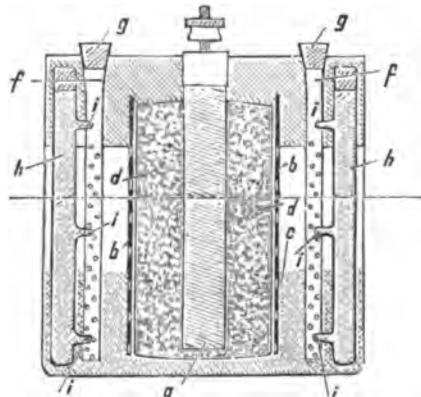


Fig. 11.

Soll das Element benutzt werden, so werden die Wachsstöpsel *gg* abgehoben und die Ansätze *i i* vermittelst eines durch die Röhren *f f* eingeführten Stiftes abgestossen, so dass eine offene Verbindung zwischen den Röhren *h* und *f* eintritt. Alsdann wird durch die Röhren *f* Wasser eingeführt, welches durch die Oeffnungen der Röhren *f* in den Raum *c* gelangt und auch durch die nunmehr offenen Ansätze *i i* zu dem in den Röhren *h* enthaltenen hygroskopischen Salz tritt. Hierauf werden die Stöpsel *g g* wieder aufgesetzt und das Element kann in Benutzung genommen werden.

Wie ersichtlich, wird gleichzeitig durch diese Einrichtung eine gleichmässige Vertheilung des Wassers und ein fortdauerndes Lösen des hygroskopischen Salzes erzielt.

von Poppenburg's Element (Engl. P. Nr. 8226 von 1895) scheint sich ganz gut zu bewähren. Es ist auch mit Rücksicht darauf konstruirt, dass dasselbe beliebig lange aufbewahrt werden kann und unmittelbar vor Gebrauch durch blosses Zufügen von Wasser zu der Häckselmischung in Funktion versetzt werden kann. Es besteht aus einem Zinkblechcylinder, in welchem konzentrisch ein hohler

Kohlencylinder steht. Das Innere des letztern ist mit einem Depolarisator, wie Braunstein, Bleisuperoxyd und ähnlichen Stoffen gefüllt, während der Zwischenraum zwischen Zink und Kohle durch Roggenstrohhäcksel aufgefüllt ist. Diese werden dadurch besonders präparirt, dass in 1 Liter Wasser 500 g Häcksel aufgekocht und der aufgequollenen Masse 250 g Quecksilberchlorid zugefügt werden. Das zur Trockne verdampfte Gemisch wird zur Füllung benutzt.

Archer's Trockenelement. (U. S. A. P. Nr. 548415 vom 22. Oktober 1895) enthält die Elektroden, getrennt durch ein Flüssigkeit absorbirendes Material, in einem leicht zu öffnenden Kasten angeordnet.

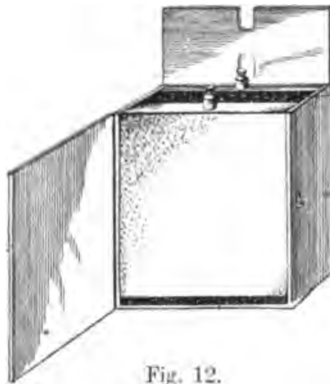


Fig. 12.

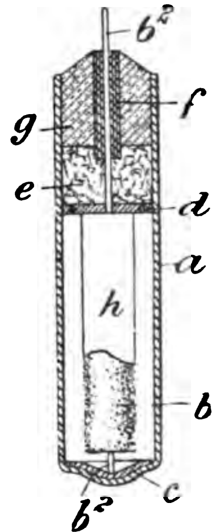


Fig. 13.

Ein Chlorsilber-Trockenelement von Wollaston (Engl. P. Nr. 669 von 1894) ist in Fig. 13 im Querschnitt abgebildet. Das Zellgefäss *a* aus Zinkblech bildet zugleich die positive Elektrode. Die Gegenelektrode wird durch den konzentrisch im Gefäss stehenden Chlorsilberstift *h* gebildet. Um einen Silberdraht b^2 wird geschmolzenes Chlorsilber gegossen, und zwar so, dass auf beiden Seiten des Chlorsilbercylinders der Silberdraht vorsteht. Das obere Ende des Drahtes bildet den Pol dieser negativen Elektrode, das untere Ende desselben sitzt auf einer trichterförmigen Eboniteinlage *c*, in welcher sich der Chlorsilberstift zentrirt und die zugleich diesen von der Zinkwandung isolirt hält. Zwischen Gefäss und Stift wird die durch Kochen von isländischem Moos mit Salmiaklösung erhaltene Erregermasse eingefüllt und durch einen Stopfen *e* aus Glaswolle abgesperrt, nachdem der Elektrodenraum mit einer gelochten Ebonitplatte *d* bedeckt worden

ist. Ueber den Silberdraht wird am oberen Ende ein Stück Meerrohr gestülpt und der Raum zwischen diesem und dem Zinkgefäss mit Pech *g* ausgegossen.

Von den übrigen geschlossenen Elementen mag noch ein Normalelement erwähnt sein, das von Carhart (Electrician, London, 1895, Nr. 910, S. 844) empfohlen wird. Carhart hat die Kahle'sche Form des Clark-Elementes so modifizirt, dass es bequemer tragbarer wird, ohne die Vorzüge von Kahle's Konstruktion einzubüssen. Auf eine Asbestplatte, die wieder die Quecksilbersulfatschicht und das Quecksilber in dem untern Theile eines Glasrohrs halten soll, setzt sich der möglichst breite, mit wenig Spielraum in das Rohr passende

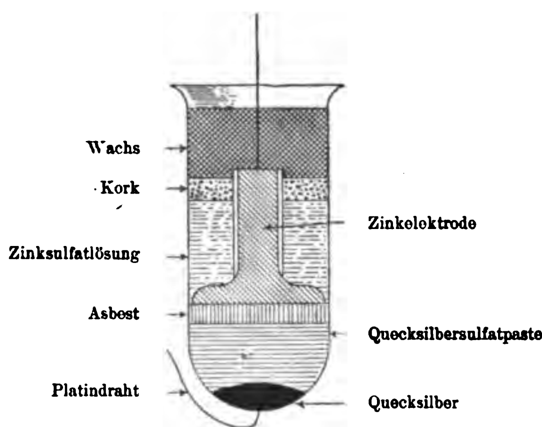


Fig. 14.

Fuss der Zinkelektrode ein. Der abgedrehte obere Theil dieses Zinkkörpers ist mit einer Glasröhre umgeben. Wenn auch ein dünner Kork unter der Wachsschicht vorgesehen ist, so ist derselbe doch durch Kochen in Paraffin so vorbereitet, dass er keine Nachtheile mit sich bringt. Dem Quecksilbersalze, sowie der Zinksulfatlösung werden feine Krystalle von Zinkvitriol beigemischt.

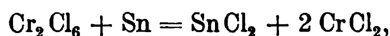
In der elektromotorischen Kraft weicht diese Zelle von den gesetzmässigen Formen in kaum messbarer Weise ab.

Nach einem Berichte über die Sitzung des Istituto lombardo di Scienze e Lettere, Milano, vom 16. Mai 1895 hat A. Mauri den Einfluss der Temperatur und der Konzentration des Zinksulfatelektrolyten auf die elektromotorische Kraft des Latimer-Clark-Mer-

kurosulfatelementes eingehend untersucht und als Temperaturkoëffizient die Grösse 0,00105 gefunden. Durch Ersatz des Merkurosulfats durch Merkuroacetat lässt sich ein Element von ganz konstanter elektromotorischer Kraft erhalten.

Bezüglich der Polarisation der konstanten Elemente glaubt Mauri, dass dieselbe innerhalb bestimmter Grenzen der Stromintensität proportional sei.

Ein im Jahre 1886 von Case zusammengestelltes elektrolytisches Thermoelement (Zinn — Chromchlorid — Platin), in welchem bei höherer Temperatur Zinn gelöst, bei niedriger Temperatur dasselbe Metall abgeschieden werden sollte:



$$Cr_2Cl_6 + Sn = SnCl_2 + 2\,CrCl_2,$$

ist von Skinner (Proc. of the Physical Society of London 1895, Bd. 13, S. 477) untersucht worden. Das Ergebniss dieser Untersuchungen war, dass die Angabe von Case, die E. M. K. des Elementes sei bei 15,5° gleich Null und bei 93° etwa 0,25 Volt, nicht richtig ist; vielmehr ist das Potential bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,5 Volt. Das Element liefert allerdings bei dieser Temperatur wegen schnell eintretender Polarisation keinen Strom.

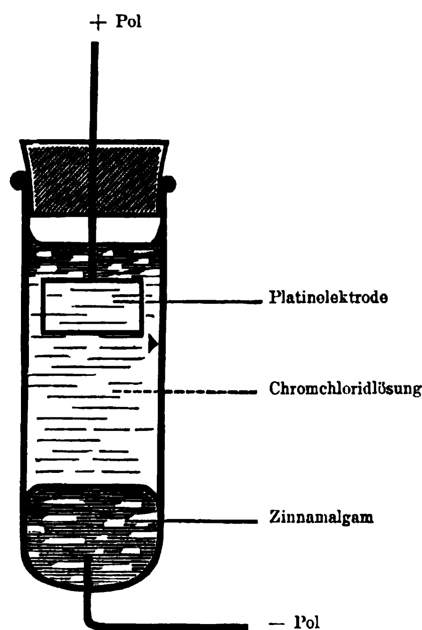


Fig. 15.

Da ferner das Zinn während der Abkühlung bei der von Case angegebenen Konstruktion in Form kleiner, als Elektrode wenig geeigneter Krystalle ausfiel, so hat Skinner eine Zinnamalgam-Elektrode gewählt und hat dem ganzen Elemente, wie aus obenstehender Fig. 15 ersichtlich ist, die Einrichtung eines Clark-Elementes gegeben.

Verbindet man solches Element bei 15° C. mit einem Galvanometer, so erfolgt ein plötzlicher starker Ausschlag. Die Nadel zieht sich aber schnell wieder bis fast auf den Nullpunkt zurück. Beim Erwärmen ist der Strom beständig.

Messungen ergaben folgende Resultate:

1. Skinners Element (Zinnamalgam)

Temperatur	E.M.K.
15,5° C.	0,44 Volt,
20,5 "	0,45 "
49,0 "	0,43 "
75,0 "	0,41 "
93,0 "	0,40 "
96,0 "	0,40 "
97,0 "	0,40 "
20,0 "	0,44 "

2. Cases Element (Zinnstab)

Temperatur	E.M.K.
16° C.	0,52 Volt,
30 "	0,52 "
97 "	0,45 "
Nach 1 Minute Kurzschluss und 1 Minute Ruhe:	
97° C.	0,08 Volt.
Nach 2 Minuten Ruhe:	
97° C.	0,11 "
Nach 3 Minuten Ruhe:	
97° C.	0,11 "

Mit dem vorstehenden Berichte ist die Reihe der vorgeschlagenen Neuerungen noch lange nicht erschöpft. Wenn bei dem Versuche, das Beachtenswerthere herauszugreifen, die eine oder andere Erfindung nicht genügend gewürdigt sein sollte, so mag die nachfolgende Liste wenigstens den Litteraturnachweis ergänzen. Es wurden, da alle bedeutenderen Verbesserungen auf diesem Gebiete durch Fachzeitschriften bekannt geworden, in dem nachstehenden Verzeichnisse nur Patente angegeben. Unter diesen wieder sind nur die deutschen, amerikanischen und englischen Patente berücksichtigt worden in der gewiss gerechtfertigten Annahme, dass wirklich beachtenswerthe Erfindungen ausser in dem Vaterlande des Erfinders auch in jedem oder einzelnen der genannten drei Kulturstaaten zur Patentirung gelangen.

Liste der im Jahre 1895 patentirten Neuerungen an Elementen.

Deutsche Patente.

Hellesen Nr. 81332.
Platner Nr. 81494.
Barnett Nr. 81978.
Heil Nr. 82013.
Platner Nr. 82100.
Mengos Nr. 83627.
Jeanty Nr. 83856 u. 83857.
Wunderlich Nr. 83859.
Wunderlich Nr. 84619.
Laura Nr. 84715.
Cudell Nr. 85112.

Amerikanische Patente.

Wells Nr. 533936.
Freemann Nr. 534036.
Brewer Nr. 535090.
Schaefer Nr. 535464.
Libbey Nr. 536689.
Barnett Nr. 536996.
Powell & Hall Nr. 537358.
Johnson Nr. 539871.
Glasgow Nr. 541350.
Gordon Nr. 542049.
Beckwith Nr. 542459.
von Alimonda Nr. 542953.
Lewis Nr. 544180.
Mac Donald Nr. 543885.
Gardner Nr. 543931.
Archer Nr. 548415.
Todd Nr. 548730.
Froggat Nr. 550167.
Boynton Nr. 550039.
Thurnauer & Kohn Nr. 552211.
Williams Nr. 552218, 552219, 552220.

Englische Patente.

Rushton Nr. 8480 von 1894.
Vohwinkel Nr. 8350 von 1894.
Schoenmehl & Platt Nr. 1446 von 1895.
Ludvigsen Nr. 25289 von 1894.
Hubbell Nr. 22968 von 1894.
Laura Nr. 4245 von 1895.
Froggat Nr. 8731 von 1894.
Laura Nr. 4255 von 1895.
Lessing Nr. 17741 von 1894.
von der Poppenburg Nr. 8226 von 1895.
Hübner Nr. 21330 von 1894.
Shrewsbury, Marshall, Cooper & Dobell Nr. 12483 von 1894.
Wollaston Nr. 15886 von 1895.
Shaw Nr. 11728 von 1895.
Levetius Nr. 107 von 1895.
Gordon Nr. 13900 von 1895.
Cox Nr. 19461 von 1895.
Rowbotham & Levetius Nr. 13730 von 1895.
Rowbotham & Levetius Nr. 7600 von 1895.
Boynton Nr. 20214, 20215, 20216 von 1895.
Vogt Nr. 16686 von 1894.

Akkumulatoren.

Die Patentlisten sind noch immer stark besetzt durch die allerdings nur in wenigen Fällen erwähnenswerthen Verbesserungsvorschläge von Akkumulator-Erfindern. Im Vordergrunde des Interesses stehen nach wie vor die

Bleiakkumulatoren.

Zur Theorie derselben sind im Laufe des Jahres 1895 von Elbs und Schönherr Einwände gegen die von Schoop vertretenen Anschauungen von Darrieus erhoben worden, welche sich auf das von Elbs und Schönherr genauer studirte Verhalten der Ueberschwefelsäure bei ihrer Bildung und Zersetzung stützt. Die in der Zeitschrift für Elektrochemie (I. und II. Jahrgang, 1895) geführte Diskussion hat sich bis in das Jahr 1896 fortgesetzt, so dass wir bei späterer Gelegenheit darauf zurückkommen müssen.

Wenn wir uns dann den Fortschritten der Akkumulatorentechnik zuwenden, so müssen wir uns natürlich auf die Herstellung und Zusammensetzung der elektrochemischen Energiespeicher beschränken. Die Fragen, wo und in welcher Weise der Akkumulatorenbetrieb angebracht ist, muss in den meisten Fällen der spezielleren Elektrotechnik überlassen bleiben. Die Verbesserungsbestrebungen in der Herstellung und dem Aufbau der Bleiakkumulatoren verfolgen natürlich, abgesehen von dem durchweg angestrebten Endziele der Kapazitätsvergrösserung, verschiedene Richtungen:

1. Neuerungen an **Trägern für die wirksame Masse.**

Griffin (Engl. P. Nr. 8972 von 1894) will dadurch den Nutzeffekt der Akkumulatoren vergrössern, das Gewicht reduziren und die Herstellung der Elektroden erleichtern und verbilligen, dass er gewellte Bleistäbe von V-förmigem Querschnitt zu Gittern vereinigt und mit wirksamer Masse füllt.

Die Masseträger der Clamer'schen Elektrode (U. S. A. P. Nr. 549899 vom 19. Nov. 1895) werden aus einer Legirung von Blei mit Zink, oder von Blei mit Zink und Aluminium hergestellt. In einem Säurebade werden in Folge der Auflösung des Zinkes und des Aluminiums die Träger porös. Sie werden vor dieser Behandlung mit wirksamer Masse gefüllt.

Headland's (Leyton, Essex, England) Trägerkonstruktion ist aus beigefügter Abbildung ersichtlich. Nach der deutschen Zeitschrift



Fig. 16.

für Elektrotechnik (1895) kann eine positive Headland-Elektrode von 2,25 kg Gewicht mit 25 Ampère Stromstärke entladen werden und leistet bei dieser Entladungsstärke 50 Ampèrestunden.

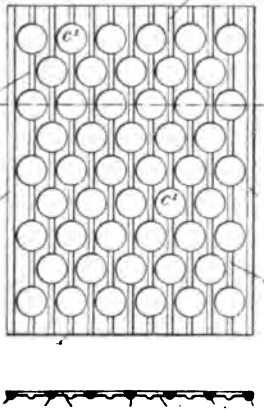


Fig. 17.

Das Chloride Electrical Syndicate, welches nach den Patenten von Lloyd arbeitet, benutzt bekanntlich hölzerne Isolirplatten zwischen den Elektroden, welche den Abstand der letzteren regeln und das Herausfallen von wirksamer Masse aus den Platten verhindern sollen. Diese Brettchen werden nun nach einem jetzt vorliegenden Patente (Engl. P. Nr. 12954 von 1895) sehr dünn genommen, dafür aber mit Rippen versehen. Die Oeffnungen werden gegenüber denjenigen der alten Platten recht gross genommen.

2. **Die wirksame Masse** der Elektroden betreffend, tritt das Bestreben hervor, Mischungen ausfindig zu machen, welche nach Art der Mörtel erhärten und selbständige, nur mit dem allernothwendigsten Leitungszubehör versehene Platten (Masseplatten) zu bilden. Dass hierbei die wunderbarsten Mischungen zu Tage kommen, ist bei der jetzigen Erfindungswuth nicht zu verwundern.

Man lese zum Beispiel folgendes Rezept von Hübner (Engl. P. Nr. 19934 von 1894): In heisser, konzentrirter Alkalilauge wird soviel als möglich Bleioxyd aufgelöst und darauf etwa die Hälfte des Gewichts vom verwendeten Bleioxyd gewöhnliche Cellulose (aus Holz) eingerührt. Diese letztere quillt auf und nun wird Schwefelkohlenstoff zugegeben, „bis eine vollständige Lösung entsteht". Die leimartige Masse wird nun direkt auf entsprechende Elektroden aufgestrichen und dann getrocknet, oder wird zuerst getrocknet und darauf in Form von Blättern oder Platten auf den Elektroden befestigt. Durch Zusatz

von 1—1 1/2 % Schiessbaumwolle und 1/2 % eines Alkalisulfats soll die resultirende Masse noch bessere Eigenschaften annehmen.

Als bestes Material für die Elektroden wird poröse Kohle vorgeschlagen, auf welche obige Masse mit oder ohne Beimischung von Kohlenpulver aufgetragen wird. Auch Bleibleche oder „dünne Eisenbleche, welche durch einen Kohlenpulver enthaltenden Lackanstrich säurebeständig (?) gemacht worden sind, können als Elektroden dienen, obschon Bleibleche bei andauerndem Gebrauch zerstört werden". Als Elektrolyt für das Sekundär-Element kann „zum Beispiel" verdünnte Schwefelsäure dienen.

Derselbe Erfinder übertrifft sich später noch durch folgende Leistung. Es werden:

1	Gewichtstheil	krystallisirtes Dinitrobenzol,
1/4	„	Mononitrobenzol (oder Bromnitrotoluol),
1	„	Theer (oder dessen Derivate),
1/2	„	Mononitrocellulose und
1/2	„	Cellulose-Mehl

zusammengemischt und bei 80—85° C. erwärmt, bis die Mischung flüssig wird. Dann wird auf ein Gewichtstheil dieser Masse 1,6 bis 1,7 Gewichtstheile Bleioxyd zugefügt und weiter erwärmt bis zur Auflösung des zugesetzten Oxyds. Die geschmolzene Masse wird in Formen gegossen. Die so erhaltenen Platten können ohne irgend eine metallische Unterlage benutzt werden (Engl. P. Nr. 8011 von 1895).

Wenig besser erscheinen die aus allen möglichen Estern mit Bleioxyden hergestellten und unter Mitwirkung von Manganverbindungen formirten Platten von Heinze (D. R. P. Nr. 80201).

Ganz besondere Eigenschaften werden von den Akkumulatoren werken Hirschwald, Schäfer & Heinemann einer mit Hülfe von Rohglycerin hergestellten Bleiglycerat-Masseplatte zugeschrieben, welche durch mehrere Patente (D. R. P. Nr. 80420, Nr. 82787 u. a.) geschützt ist. Die Herren Erfinder werden mit ihrer Ansicht wohl ziemlich vereinzelt dastehen.

Hammacher (Engl. P. Nr. 9937 von 1895) stellt durch Mischung von Bleioxyden, besonders Mennige mit Phenolen, Kresolen ähnlichen Verbindungen Pasten her, welche zu basischen Phenolaten, Kresolaten u. s. w. erhärten.

Auf 1 Gewichtstheil Phenol z. B. sind 9 Theile Wasser und 90 Theile Bleioxyd erforderlich. An Stelle dieser Mischung soll auch das normale Phenolat oder Kresolat mit Bleioxyden gemischt werden können. Die Paste wird in geeignete Rahmen eingestrichen, getrocknet und in üblicher Weise formirt.

Knowles (U. S. A. P. Nr. 538 919 vom 7. Mai 1895) lässt ein Gemisch von 75 % Mennige und 25 % Glätte durch Schwefelsäure erst vollständig sulfatisiren, um es dann zur Herstellung von Platten oder Blöcken zu benutzen.

Nach einem englischen Patente (Nr. 16 162 von 1895) sollen

100 Theile Bleiglätte,
7 Theile Magnesiumsulfat,
3 Theile (irgend eines) Quecksilbersalzes
mit 35 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 23° Bé.

zusammengemischt und aus der feuchten Paste Platten geformt werden. — Darauf sollen die so erhaltenen Platten einige Tage in irgend eine Flüssigkeit gelegt werden, wodurch dieselben soweit erhärten, dass sie nun als Elektrodenplatten verwendbar sind. Die „Formation" soll nicht in verdünnter Schwefelsäure, sondern in einer 3 prozent. Lösung von Magnesiumsulfat vorgenommen werden.

Die festesten Masseplatten wird man wahrscheinlich nach dem Verfahren von Dannert und Zacharias erhalten können. Blei, Bleioxyde oder andere Metalle und Oxyde werden vor ihrer weiteren Verarbeitung mit einer Lösung von Chromgallert vermischt, d. h. einer wässerigen Lösung von Gallert passender Art, die mit einem Zusatz von Chromverbindungen versetzt ist, z. B. mit doppeltchromsaurem Kali. Da nun durch solchen Zusatz die Gallerte z. B. unter Einwirkung des Lichts fest und unlöslich wird, so erhält die wirksame Masse eine sehr grosse Festigkeit.

Man verwendet z. B. Chondrin- oder Glutingallerte, welche mit Hülfe einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali hergestellt wird. Diese Gallerte wird z. B. mit Blei oder Bleioxyden in entsprechender Menge und Stärke innig gemischt und dann das Ganze zu Platten u. s. w. verarbeitet und entsprechend getrocknet. D. R. P. Nr. 82 798.

Ford (U. S. A. P. Nr. 534 603 vom 19. Februar 1895) und Moskowitz (U. S. A. P. Nr. 549 649 vom 12. November 1895) schichten die aktive Masse in flache Näpfe oder Pfannen, die nach dem ersteren Patente oben offen, nach dem anderen Patente mit einer durchlochten Platte bedeckt sind. Die so hergestellten Elektroden werden über einander in horizontaler Lage angeordnet.

3. Mit Verbesserungsvorschlägen in der **Herstellung des ganzen Elektrodenkörpers** beschäftigen sich die folgenden Patente:

Hall's Elektrode (Engl. P. Nr. 2487 von 1894 enthält Bleiröllchen in runden Aussparungen einer Bleiplatte; sie soll entweder nach Planté oder durch Pastirung formirt werden. (Fig. 18.)

Drake und Gorham (Engl. P. Nr. 12 650 von 1894) vereinigen eine Reihe von Bleistreifen durch Verlöthen der Enden derselben mit zwei Bleistangen zu einer Platte.

Einen andern Weg, die wirksame Oberfläche der Elektroden zu vergrössern, sucht Blot (D. R. P. Nr. 82 238) darin, dass er eine Reihe von webschützenförmig aufgewickelten Metallbändern zu einer Platte vereinigt, aus Bändern von reinem, vorher formirtem Blei, die um einen Träger gewickelt sind, welcher ebenso wie der Rahmen aus

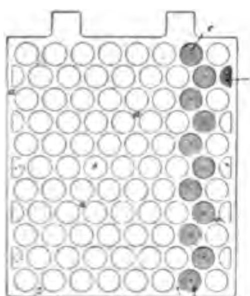


Fig. 18.

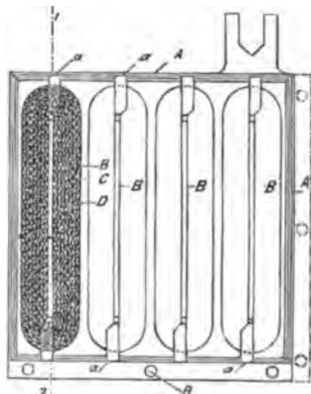


Fig. 20.

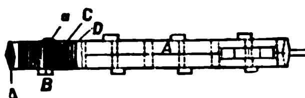


Fig. 19.

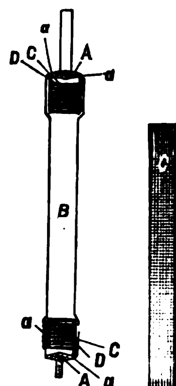


Fig. 21. Fig. 22.

antimonhaltigem Blei gemacht ist. Die Bänder, die hierzu benutzt werden, sind durch vorhergehendes Walzen geriffelt, um den Elektrolyten besser eindringen zu lassen. Je zwei aufeinander folgende dieser Bänder sind durch ein drittes, ebenfalls geriffeltes Band getrennt, das ausserdem gewellt ist, um den Durchgang der Flüssigkeit durch den so gebildeten schützenförmigen Körper zu erlauben.

A (Fig. 19 bis 21) stellt den aus antimonhaltigem Blei gemachten Rahmen dar, in dem eine Reihe webschützenförmiger Körper untergebracht ist. Jeder dieser Körper ist von einem Träger *B* gebildet, der aus demselben Stoff wie der Rahmen *A* besteht und um welchen Bänder *CD* aus reinem, im Voraus formirtem Blei gewickelt sind. Die Bänder sind abwechselnd geriffelte Bänder *C* und zugleich geriffelte und gewellte Bänder *D*, um den Durchgang und das Eindringen des Elektrolyten zu ermöglichen. Nachdem jeder dieser Körper auf die angegebene Art angefertigt ist, löthet man die Träger *B* am Rahmen *A* fest,

um die Platte zu bilden. Die Löthung ist durch Zusammenschmelzen bei *a* hergestellt, und um den verschiedenen Bändern mehr Zusammenhang zu geben, ist der Träger an einer Aussenseite, in Fig. 20 rechts oben, in Fig. 21 links unten, mit den Bändern durch Löthung verbunden.

Wenn das reine Blei der Bänder *C* und *D* vollständig umgeformt ist, so arbeiten Platten dieser Art sehr gut, weil die stangenförmigen Träger *B* stets die Mitte der Masse durchdringen.

Es ist klar, dass die Anzahl der schützenförmigen Körper, die zur Bildung einer Platte zu benutzen sind, sich nach den gewünschten Abmessungen der Platte richtet, und dass ferner zwei oder mehrere gleiche Platten mittelst Niete oder anderer Befestigungsmittel, die durch die Löcher *R* der Rahmen *A* hindurchgesteckt werden, miteinander verbunden werden können.

Um das leichte Aufquellen des Bleies auch in dem Falle zu ermöglichen, wo die Formirung nicht vollständig gewesen ist, empfiehlt es sich, den Bändern in der Platte nach allen Richtungen ein wenig Spielraum zu lassen.

Die Patentschrift enthält noch andere Ausführungsformen.

Von den im Ganzen reichlich unpraktischen Vorschlägen von Riguelle (Engl. P. Nr. 22674 von 1893) müssen wir bis auf eine Beobachtung des Erfinders absehen. Er fand nämlich, dass die Oxydation von unter gewissen Bedingungen wenig oxydirbaren Metallen durch Zusatz eines zur Bildung höherer Oxydationsstufen geneigten Metalles wesentlich beschleunigt werden kann. Weder Zink noch Antimon, jedes für sich allein, oxydiren sich in kochendem Wasser merklich, wogegen die Legirung von 43 Gewichtstheilen Zink und 57 Theilen Antimon kochendes Wasser lebhaft zersetzt. In gleicher Weise sind Legirungen von Chrom mit Blei, Antimon mit Eisen und Zinn mit Blei oxydabler als deren Komponenten, jeder einzeln für sich. Wird in einem Blei-Akkumulator der Bleischwamm durch die ebenfalls fein vertheilte und poröse Verbindung Pb_3Sn ersetzt, dann steigt, wenn die nutzbare Klemmenspannung des Blei-Sammlers 1,97 Volt betrug, diese jetzt auf 2,25 Volt an. Diese erhöhte elektromotorische Kraft schreibt Riguelle ebenfalls der durch die Anwesenheit des Zinns hervorgerufenen erhöhten Oxydationsenergie des Bleies zu.

Wie verhält sich aber eine derartige Akkumulatorplatte bei der Ladung bezüglich des Energieverbrauches?

Duffek und Holub (Engl. P. Nr. 6652 von 1894) wollen Kugeln aus Schwammblei oder „irgend einem andern passenden Material“ auf einer ebenen Platte so aneinander reihen, dass die Kugeln gegenseitig sich berühren. Die Zwischenräume, die oberhalb und unterhalb der

Berührungsstellen übrig bleiben, sollen dann mit Blei ausgegossen werden. Nachher kann die erhaltene Platte auf beiden Seiten soweit abgehobelt oder sonst abgeschnitten werden, dass ein Netzwerk von Blei, in welches das aktive Material eingebettet ist, übrig bleibt. Diese Elektrode erinnert lebhaft an die bekannte Reckenzaun'sche Platte.

Um Bleioxyde recht innig mit einer als Träger dienenden Bleiplatte zu verbinden, wird letztere nach Smith und Wright (Engl. P. Nr. 6975 von 1894) auf einer oder gleichzeitig auf beiden Seiten wiederholt und mit stets zunehmender Kraft mit einem Nadelbündel geschlagen. Vor jedem Aufschlag erhält die Platte einen Anstrich aus mit Wasser zu einem Brei angerührtem Bleioxyd.

Um den Uebelstand des Krümmens der Superoxydelektroden zu vermeiden, sollen nach Moskowitz letztere in der Weise hergestellt werden, dass ein Bleiband von 1 bis 2 cm Breite, das krausenförmig geriffelt oder dessen Oberfläche auf beliebige Weise uneben gemacht worden ist, spiralförmig aufgewickelt wird. Das im Centrum der Bleispirale liegende Ende des Bleibandes wird an einen Bleiring angelöthet; das äussere Ende des Bandes aber an einen Bleirahmen, der die Spirale einfasst. Die so erhaltenen kreisförmigen Platten werden auf eine gemeinschaftliche Ebonitachse geschoben und von einander durch Celluloidwellblech, das siebartig durchlöchert ist, isolirt.

Blei an sich und besonders, wenn es in der beschriebenen Weise aufgewickelt wird, besitzt bei weitem nicht die Elastizität, die zur Verhütung von Verbiegungen nothwendig sein würde.

Neu an diesem ohnedies werthlosen Patente ist weder die Konstruktion der Bleibandspirale (Swan) noch die wellförmige Oberfläche derselben (Kabath, Benardos), noch das siebartige Ebonit- oder Celluloidwellblech als Isolirung (Elektrikal-Power-Storage-Co.) (U. S. A. P. Nr. 537 989 vom 23. April 1895).

Recht komplizirte Plattenkonstruktionen mit Flüssigkeitskanälen im Innern und Isolirplatten aussen beschreibt Menges im D. R. P. Nr. 83 672.

Die Superoxydelektroden von Reed wurden bei der Bearbeitung von Bd. I dieses Jahrbuches übersehen; das amerikanische Patent (Nr. 528 647 datirt schon vom 6. November 1894. Eine Bleiplatte, die nach De Khotynski mit parallelen Rippen versehen ist und welche entweder auf elektrochemischem Wege oder durch Ausfüllen der Rinnen mit „Paste“ mit der erforderlichen Schicht aktiven Materials versehen worden ist, wird auf jeder Seite mit einem siebartig durchlöcherten, dünnen Celluloidblatt bedeckt.

Um die Celluloidblätter dauerhaft an den Plattenflächen festzuhalten, wird bei den Superoxydplatten (welche überhaupt allein den

Belag erhalten, während die Bleischwammplatten keinerlei Zuthaten erhalten) über die Celluloidhülle spiralförmig ein Gummiband gewickelt. Zwischen je zwei Schwammplatten wird eine solche Kombinationselektrode gestellt und der gesammte Plattenpack fest zusammengedrückt in ein passendes Gefäss gestellt, das dann mit Schwefelsäure angefüllt wird.

Um dem Ausspülen von Superoxyd noch gründlicher zu begegnen, kann zwischen Plattenfläche und Celluloidsieb Filtrirpapier, Pergamentpapier, Asbest etc. gelegt werden.

Eine von King (Engl. P. Nr. 18 809 von 1894) angegebene Neuerung an E. P. S.-Akkumulatoren wird von Schoop (Zeitschr. für Elektrochemie 1895 II. Jahrg.) ganz besonderer Beachtung empfohlen.

Fig. 23.

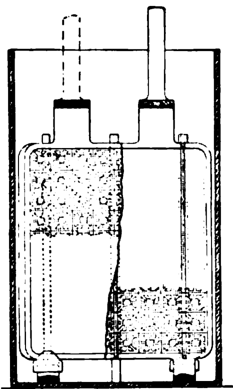


Fig. 24.





Fig. 25.

Bei der während der letzten Jahre an den E. P. S.-Elementen ausgeführten Konstruktion ist die Superoxydelektrode auf die Gegenelektrode aufgehängt. Die oberen Kanten der Bleischwammplatten sind mit Ebonitsätteln versehen, auf welche die Verbindungsleisten der Superoxydplatten aufruhen. Das ganze Gewicht der Gegenelektrode muss somit durch die Bleischwammplatten getragen werden und obwohl die Gitter dieser aus Hartblei bestehen, also möglichste mechanische Festigkeit besitzen, scheint doch die Aufhängemethode Nachtheile gezeigt zu haben, denn bei der jetzigen Anordnung ist dieselbe verlassen worden.

Wie aus Fig. 23, 24 und 25 hervorgeht, stehen die Superoxydplatten auf den unteren Verbindungsleisten der Bleischwammplatten auf; aber natürlich nicht direkt, sondern vermittelst eines isolirenden Zwischenstücks aus Ebonit. Die Form dieses „Sattels“ ist wirklich sorgfältig ausgedacht. Derselbe hat unten und oben eine Rinne oder Führung, wobei die untere Rinne über einen Zacken passt, welcher immer genau in der Mitte zwischen den Schwammplatten auf der Verbindungsleiste dieser eingegossen ist. In die obere Rinne passt die untere Kante der Superoxydplatte. Der Druck der Superoxydplatten geht so fast direkt auf den Boden des Gefässes. — Eine weitere Neuigkeit besteht darin, dass die Ebonitstäbe, welche senkrecht in der Mitte der Platten zwischen diese gesteckt

sind, der ganzen Länge nach eine Einkerbung besitzen, welche an eine parallel laufende, aus der Bleischwammplatte vorstehende Bleirippe anliegt, wodurch die unveränderliche Lage dieser Ebonitleiste gewährleistet wird. — Die in den Figuren gleichzeitig dargestellte Form der Gitterträger ist bereits Gegenstand einer früheren Anmeldung gewesen.

Die von Krotz und Spencer vorgeschlagene Elektrode (U. S. A. P. Nr. 552 323 vom 31. Dezbr. 1895) besteht aus Bleiverbindungen und Asbest. Diese Masse ist zwischen zwei poröse Platten gepresst, von denen aus Rippen oder Falten in das Innere der aktiven Masse vorstehen. Ein Leiter ist zum Theil um, zum Theil durch die aktive Masse gelegt.

Die Akkumulatorenelektrode von Rooney (U. S. A. P. Nr. 543 055 vom 23. Juli 1895) setzt sich aus drei Platten zusammen. Die mittlere muss aus Metall, z. B. Blei, bestehen; sie besitzt weite, kreisrunde Oeffnungen. Auf beide Seiten dieser Platte sind Deckplatten aufgelegt, welche auch aus nichtleitendem Materiale bestehen können. Diese Deckplatten besitzen ebenfalls Oeffnungen; letztere nun liegen konzentrisch über den Oeffnungen der Mittelplatte, sind aber kleiner als diese, so dass, wenn alle so gebildeten Hohlräume mit aktiver Masse gefüllt sind, innerhalb der Platten Massekörper entstehen, die einer Scheibe mit hindurchgezogener Achse gleichen.

Spätere amerikanische Patente: Nr. 549 023 und Nr. 549 079 geben Modifikationen dieser Konstruktion und Einzelheiten über die Vorbereitung der Elektrodentheile an, sind aber ohne Bedeutung.

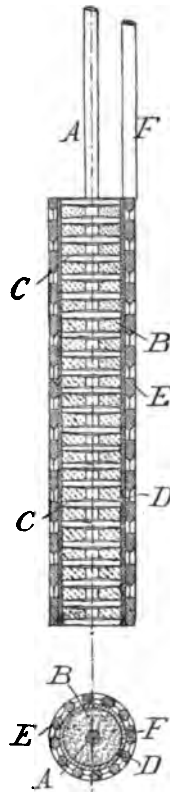


Fig. 26.

Auch Payen's Elektrode (U.S. A. P. Nr. 540 185 vom 28. Mai 1895) gewelltes Bleiblech mit Bleischwamm bezw. Bleisuperoxyd belegt und in gelochten Ebonit- und Gummihüllen eingeschlossen, bietet nichts Neues.

Wir gehen mit diesen Konstruktionen schliesslich zu den eigentlichen Taschenelektroden über.

Die Beschreibung einer Taschenelektrode von Weise (Engl. P. Nr. 12 420 von 1895) lässt keine bemerkenswerthe Verbesserung vermuthen.

Eine andere Taschenelektrode hat Vandermissen in England (Nr. 16 702 von 1895) patentirt erhalten. (Fig. 26.)

Auf einen Bleistab *A* wird eine Reihe von Bleioxydplatten *B* abwechselnd mit Bleiplatten wie bei einer Perlenschnur aufgezogen. Das Ganze wird in ein mit Asbest *D* ausgelegtes und mit Oeffnungen versehenes Bleirohr *E* eingesetzt. Letzteres kann durch den Bleistreifen *F* mit einer Stromleitung verbunden werden. Einzelne oder Gruppen dieser Elektrodenpaare werden in mit dem Elektrolyten gefüllte Gefässe eingesetzt. (Fig. 26, S. 67.)

Auch Liardet (Engl. P. Nr. 14847 von 1894) benutzt gelochte Bleiröhren, welche mit der aus Bleisuperoxyd und zerkleinertem Blei bestehenden Masse so fest ausgestampft sind, als die Hülle es, ohne zu bersten, aushält.

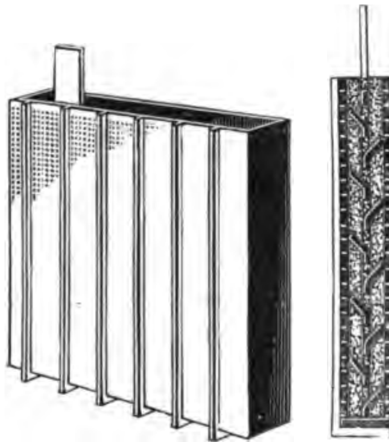


Fig. 27. Fig. 28.

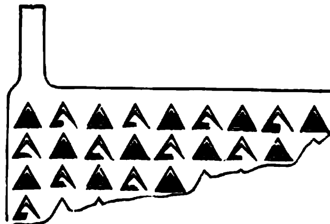


Fig. 29.

Ueber eine verbesserte Theryc-Oblasser-Taschenelektrode, welche sich besonders gut zum Hintereinanderschalten, also zur Herstellung von Hochspannungsakkumulatoren eignet, berichtet von Kowalski auf der zweiten Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft (s. Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, II. Jahrg.).

Der Akkumulator besteht aus einer gelochten Hülle von Celluloid. In diese Hülle ist ein möglichst säurefester Papierstoff eingebettet; in der Mitte befindet sich eine Bleielektrode mit Antimon, und hier werden in pulverförmiger Form Oxyde von Antimon mit Oxyden von Blei eingesetzt in die Lösung eines Elektrolyten, dessen Zusammensetzung nicht angegeben wurde. Wenn die Elektrode einen Tag in der Flüssigkeit gewesen ist, wird sie herausgenommen und getrocknet, und man erhält nun eine ziemlich kompakte Masse.

Dieser Elektrode wird eine grosse Kapazität zugeschrieben. Durch wiederholte Formirung mit einem Strom von 3 Ampère erreicht sie 20 Ampèrestunden pro Kilo Platte, und wenn man diese Formirung 8 Tage fortsetzt, erreicht sie 25—27 Stunden.

Der Nutzeffekt des Akkumulators ist zwar ein kleiner, 78 bis 82 %, doch soll er sich sehr widerstandsfähig gegen Erschütterungen

erwiesen haben und deswegen für motorische Zwecke geeignet sein, besonders da man ihn ziemlich stark beanspruchen kann.

Nach dem amerikanischen Patente Nr. 537 474 von Mc Dougall (und dem engl. P. Nr. 7657 von 1895, McDougall, Adams und Smith) sollen die Elektroden in gelochte Kästen aus nichtleitendem Materiale (Ebonit, Celluloid) eingesetzt werden.

In die Mitte der Kästen ist eine Bleiplatte mit nach beiden Seiten ausgebogenen, sich an die Kastenwände anlegenden Laschen eingesetzt. Der übrige Raum der Kästen ist mit wirksamer Masse ausgefüllt. Ein zweites Patent, U. S. A. P. Nr. 537 475, betrifft ähnlich geformte Elektroden, welche sich dadurch von ersteren unterscheiden, dass der Kasten durch einen Sack aus elastischem Materiale ersetzt ist. Die natürliche Grösse dieser Hülle ist so gewählt, dass sie sich beim Ueberziehen über die Elektrode strecken muss. Dadurch soll die wirksame Masse von allen Seiten auf das Gerippe gedrückt werden.

Eine neuere, von Faure und King konstruirte Elektrode (U. S. A. P. Nr. 552 425 vom 31. Dezember 1895) enthält die wirksame Masse in einer durchlochten Ebonit- oder Celluloidtasche so eingepackt, dass erstere von letzterer durch eine Schicht silizirter (mit gallertartiger Kieselsäure durchsetzter) Asbestmasse getrennt ist. In der aktiven Masse steckt ein die Stromleitung vermittelnder Metallkörper.

Wie man aus vorstehenden Referaten und früheren Berichten sieht, hat man auch den elektrolytisch formirten Blei-Elektroden, bei denen man ohne Benutzung von Bleioxyden lediglich von Bleikörpern ausgeht, trotz des nahe bevorstehenden Verfallens des Faure-Patentes, gerade in den letzten Jahren wieder erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt. Für manche Zwecke hat ja selbst der Original-Planté Akkumulator gewisse Vorzüge, welche ihm durch die pastirten Platten nicht streitig gemacht werden konnten. Es verdient daher ein Verfahren von Luckow (D. R. P. Nr. 84 423) ganz besondere Beachtung, da dasselbe die Formirungszeit für massive Bleiplatten ganz wesentlich abkürzt. Luckow fand nämlich, dass in ganz verdünnten, schwach sauren, neutralen, oder schwach alkalischen Lösungen zur Erzielung einer hinreichenden Kapazität die Formirung von glatten Bleiplatten bei mässiger Stromdichte in 5 Tagen schon so weit vorgeschritten war, wie gleiche Platten nach dem Original-Planté-Verfahren in 9 Monaten.

Als Elektrolyte dienten ein- bis höchstens dreiprozentige Lösungen:

1. derjenigen Salze der sämmtlichen Leichtmetalle und des Ammoniums, bei deren Zerlegung durch den elektrischen Strom keine

Zersetzungsprodukte am +-Pol auftreten, welche störend oder verhindernd auf die Ueberoxydbildung einwirken, wie z. B. einige Salze mit organischen Säuren, die Sulfide, Sulfite und Nitrite;

2. der Doppelsalze oder Salzgemische der Leichtmetalle untereinander und mit dem Ammonium mit den vorstehenden Eigenschaften;

3. derjenigen Salze der Schwermetalle, ihrer Doppelsalze oder Salzgemische untereinander, oder mit den Leichtmetallen und dem Ammonium unter Voraussetzung obiger Eigenschaften, bei denen eine Abscheidung von Metall am —-Pol entweder überhaupt nicht stattfindet, oder aber durch einen geringen Zusatz von freier Säure verhindert werden kann.

Unter Leichtmetallen sind die Metalle verstanden, deren Oxyde schwerer, und unter Schwermetallen diejenigen, deren Oxyde leichter sind als die Elemente.

Neben der abgekürzten Formation liegt der Hauptvortheil dieses Verfahrens hauptsächlich in dem Umstand begründet, dass alle angewendeten verdünnten Salzlösungen, wie z. B. die Sulfate, die Borate, die Phosphate, die schwach alkalisch gemachten Chloride u. s. w., bei der Formation sich nicht zersetzen oder doch nur geringe Veränderungen erleiden, daher immer wieder zu Formationszwecken Verwendung finden und kaum aufgebraucht werden können. Der etwa erforderliche Ersatz dieser stark verdünnten Salzlösungen, welcher im Laufe der Zeit durch Verspritzen und beim Auslaugen der formirten Platten bedingt wird, ist kaum nennenswerth. Sodann spricht für das Verfahren die ausserordentliche Billigkeit der bei weitem meisten hier in Betracht kommenden Salze, wie z. B. des Glaubersalzes, des Bittersalzes, des Kochsalzes u. s. w., besonders da die Lösungen dieser Salze nur in starker Verdünnung Anwendung finden.

Weitere wesentliche Vortheile des Verfahrens sind ferner, dass die wirksame Ueberoxydschicht fest am Bleikern der Platten haftet, sich beim Betrieb in Sammlerzellen nicht von den Elektroden loslöst und vor allen Dingen eine Stromaufnahmefähigkeit besitzt, die nach Feststellung von genauen, in grösserem Massstabe angestellten Versuchen das Drei- bis Fünffache von derjenigen beträgt, welche nach den bisher üblichen Verfahren zu erzielen war.

Wir haben dann noch einige Neuerungen zu berücksichtigen, bei denen die **Anordnung der Elektroden** also des ganzen Akkumulators nicht minder wichtig ist, wie die Bauart der Elektroden selbst.

Ueber den Gegenstand des in diesem Jahre ertheilten deutschen Patentes Nr. 82 956 der Hess Storage Battery Co. haben wir

schon im ersten Bande unseres Jahrbuches berichtet. Ein eingehenderes Referat nebst Abbildungen der Apparate findet sich in der Zeitschr. f. Elektrochemie, 1895, Bd. II.

Eine für transportable Akkumulatoren recht gut geeignete Gefäss-Einrichtung, welche den Säure-Austritt ziemlich sicher verhindert, während sie das Entweichen von Gasen gestattet, wird von Frogatt (Engl. P. Nr. 8731 von 1894) angegeben. Das in Fig. 30 und 31 dargestellte Gefäss *A*, in dem die Bleielektroden *B* auf gewöhnliche Weise angeordnet sind, hat drei Deckel. Der unterste Deckel, welcher wasserdicht und gasdicht an die Zellwandungen und die aus der Flüssigkeit herausragenden Ableitungen der Bleielektroden anschliesst, ist mit vier Bohrungen versehen, in welche Gummiventile *D* eingesetzt sind. Zwei der einander diametral gegenüberstehenden, in den Ecken plazirten Ventile bestehen einfach aus Kautschuk-Kappen, die am oberen Ende einen feinen Schnitt *E* erhalten haben; es sind etwas modifizirte Bunsen'sche Ventile. Wenn der Gasdruck genügend gross geworden ist im Innern des Gefässes, dehnt sich die Kappe aus und der feine Schnitt wird zu einer Oeffnung erweitert, die das Gas entweichen lässt. — Die beiden anderen, ebenfalls einander diametral gegenüberstehenden Ventile bestehen ebenfalls aus solchen Kautschuk-Kappen; nur haben diese einen Rohransatz *C*, der bis nahe dem Boden des Gefässes reicht. Wenn nun die Zelle z. B. auf die Seite gelegt wird, vermag der Flüssigkeitsdruck für sich allein nicht, irgend ein Ventil zu öffnen, denn die Einschnitte an den Kappen sind so gewählt, dass erst ein beträchtlich grösserer Druck die Oeffnung derselben bewirkt.

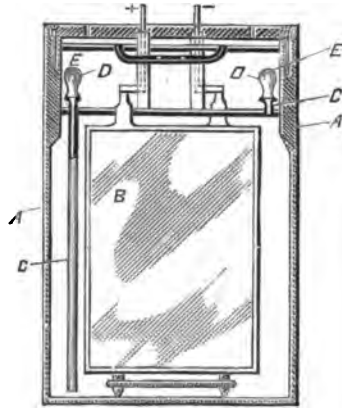


Fig. 30.

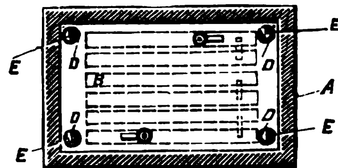


Fig. 31.

Sobald aber der Gasdruck hinzukommt, tritt das Gas an dem aus der Flüssigkeit herausragenden Ventil aus.

Dass hier und da doch etwas Säure durch die Ventile entweicht, hat der Erfinder berücksichtigt und den Raum zwischen dem untersten Deckel und dem nächst obern mit einer porösen Masse ausgefüllt, die etwa austretende Säure aufsaugt und festhält.

Den auf der zweiten Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft zum Ausdruck gekommenen Wünschen nach **Hochspannungsakkumulatoren** für wissenschaftliche und technische Laboratorien werden, ausser dem von v. **Kowalski** beschriebenen Akkumulator auch die beiden folgenden Vorschläge entgegenkommen.

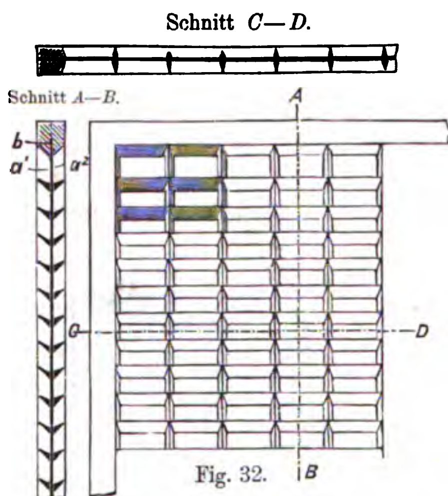


Fig. 32.

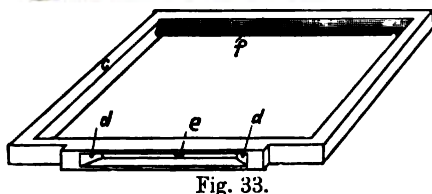


Fig. 33.

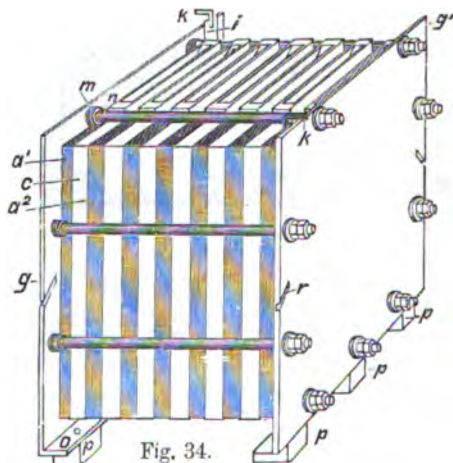


Fig. 34.

Einer dieser Akkumulatoren ist in den Figuren 32 bis 34 dargestellt.

In Fig. 32 ist *b* die mittlere undurchdringliche säurebeständige Isolirplatte, a^1 die negative und a^2 die positive Polplattenhälfte. Mehrere Platten werden in bekannter Weise so zusammengelegt, dass zwischen je zwei von ihnen ein Gummi- oder Kautschukrahmen *c* (Fig. 33) gelegt wird, welcher zum bequemen Eingiessen der Säure oben mit einer Rinne versehen ist, in welcher sich zwei Luftlöcher *d d* und eine Oeffnung *e* zum Eingiessen der Säure befinden. Den Kurzschluss der einzelnen Platten zu verhindern, ist der Gummi- bezw. Kautschukrahmen (Fig. 33) mit einer Dreikantrippe *f* versehen, welche die etwa abfallende Füllmasse der positiven Platte von der negativen Platte trennt.

Nachdem so die Elektrodenplatten mit den Rahmen zusammengesetzt sind, werden auf zwei Seiten Eisenbleche *g g* (Fig. 34) als Wände angebracht und mittelst Schrauben *n*, die von den Blechen durch Ringe *m* oder dergl. isolirt sind, angezogen.

Unter den Eisenblechen sind noch Gummistücke *p* angebracht, welche den Sammler sowohl vor Erdschluss als auch vor Erschütterungen schützen sollen.

Fig. 34 zeigt einen Vielvoltsammler, bestehend aus sechs Doppelplatten ($a^1 b a^2$) und an den beiden Seiten je einer halben Platte a^1 bezw. a^2. Zwischen die Platten sind Gummirahmen gelegt. Auf diese Weise sind Zellen gebildet, welche durch eiserne Wandungen *g* abgeschlossen und mittelst Schrauben *n* und deren Isolationsringen *m*

Fig. 35.

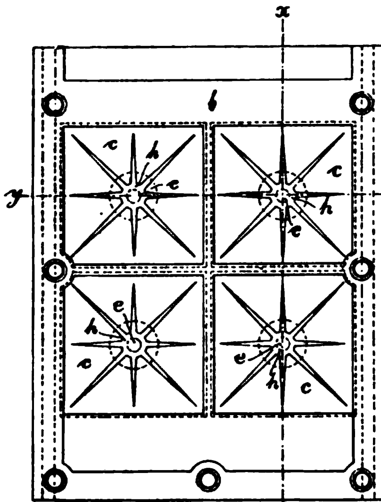




Fig. 36.

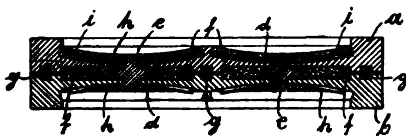


Fig. 37.

zusammengepresst werden. *k* bezeichnet die Polklemmen und *o* sind die Laschen der Wände *g*, an denen die Gummifüsse *p* angebracht sind. Der durch diese Figur veranschaulichte Vielvoltsammler soll etwa 14 Volt Spannung, 20 Ampèrestunden Kapazität bei 6 Ampère Entladung besitzen. Sein Gewicht beträgt mit Elektrolyt ungefähr 32 kg.

Der andere Akkumulator ist von Ribbe (Engl. P. Nr. 11 864 von 1895) konstruirt worden. Die symmetrisch geformten Platten *a* und *b* (Fig. 35 bis 40) bestehen aus nichtleitendem Materiale, z. B. aus Vulkanit. Jede derselben enthält vier Aussparungen *c*, welche

nach der Innenseite einer jeden Doppelplatte hin gewölbt sind, während ihre als Widerlager für die einzutragende Paste dienenden Ränder entsprechend abgeschrägt sind. Beim Zusammenfügen der Platten werden in die durch die rückwärtigen Plattenränder gebildeten Hohlräume kleine Scheiben *d* so eingesetzt, dass die an beiden Seiten vorspringenden Zapfen *e* sich in passende Oeffnungen in der Mitte der gewölbten Wände der Räume *c* einlegen. Nun vergiesst man zunächst die zwischen den fest zusammengelegten Platten *a* und *b* gebildete Tasche *f* und die doppelschwalbenschwanzförmige Nute *g* mit Asphalt oder anderem säurebeständigen Materiale und lässt das Ganze erkalten. Sind die Platten so zu einem Ganzen vereinigt, löthet man die sternförmigen Halter *h* auf die Zapfen *e*. *d*, *e* und *h* werden daher am besten aus Blei hergestellt. Nun endlich füllt man die Räume *c* in der in Fig. 36 und 37 dargestellten Weise mit der zur Elektrodenbildung bestimmten Paste *i*.

Fig. 38.

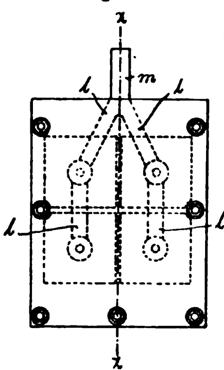
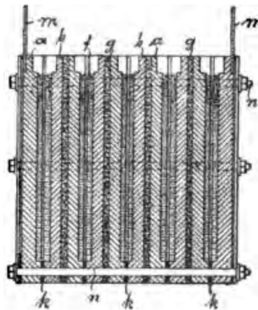


Fig. 40.



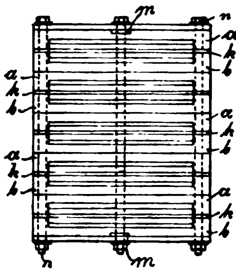


Fig. 39.

Eine ganze Reihe dieser Doppelplatten wird nach Erhärten der Paste durch Schraubenbolzen *n* zusammengefügt und an ihren Enden durch einfache Platten geschlossen. Zwischen je zwei Platten kommt ein Dichtungsstreifen *k*. Von den Endplatten aus stellt man durch Metallstreifen *l* und *m* Verbindung mit den Stromleitungen her. Diese Anordnung würde also die einzelnen Elektroden nach Einfüllung des Elektrolyten in die zwischen ersteren vorhandenen Hohlräume hintereinanderschalten. Es ist aber auch Parallelschaltung möglich, wenn man die in jeder der Doppelplatten befindlichen Scheiben *d* vor dem Vergiessen mit nach aussen geführten Leitungsstreifen versieht.

In Schanschieff's Akkumulator (Engl. P. Nr. 12 045 von 1894) sind die Elektroden ebenfalls in Serien angeordnet, auch ist eine Vorschrift für die Herstellung der wirksamen Masse gegeben (mit Schwefelsäure verkohlte Melasse und Mennige). Originelles enthält die Patentschrift jedoch nicht.

Zum Schlusse sei dann noch darauf hingewiesen, dass der II. Jahrgang der Zeitschrift für Elektrochemie einen sehr interessanten Bericht über die Einrichtung und Arbeitsweise der Akkumulatorenwerke System Pollak enthält.

Mit Rücksicht darauf, dass sich die Zeichen für die Möglichkeit der Herstellung von brauchbaren

Nicht-Blei-Akkumulatoren

mehren, mögen folgende Vorschläge noch kurz Erwähnung finden:

Darrieus hat ein Patent (D. R. P. Nr. 81080) auf einen Antimonakkumulator erhalten. Die wirksame Masse der negativen Elektroden besteht aus schwammförmigem Antimon, die der positiven aus Bleisuperoxyd oder Oxydationsprodukten des Antimons; als Elektrolyt dient, wie in den Bleiakkumulatoren, verdünnte Schwefelsäure. Wie in den Bleiakkumulatoren sind die wirksamen Substanzen auf geeigneten, in dem Elektrolyten unlöslichen, aber leitenden Trägern befestigt.

In Plattner's Akkumulator (D. R. P. Nr. 81494) spielen Eisencyanide eine wichtige Rolle.

Taucht eine Zink- und eine Kohlenelektrode in eine konz. Lösung von reinem Ferricyannatrium, so bildet sich an der Zinkelektrode ein pulveriger Ansatz von Ferrocyanzink, während zugleich der Rest der Füllung zu Ferrocyannatrium reduzirt wird. Dadurch wird einmal eine beträchtliche elektromotorische Kraft erzeugt, sodann aber auch die Konstanz des elektrischen Stromes gesichert. Sodann kann aber auch ein solches Element durch Durchleiten eines elektrischen Stromes in umgekehrter Richtung wieder regenerirt werden, indem Folgendes stattfindet: An der Kathode scheidet sich Natrium ab und reduzirt aus dem hier abgelagerten Ferrocyanzink das Zink unter Bildung von Ferrocyannatrium, an der Anode wird Ferrocyan zu Ferricyan oxydirt. Gasentwicklung findet hierbei nicht statt. Die Füllung besteht nach der Ladung demnach wieder aus Ferricyannatrium und vermag aufs neue Elektrizität zu erzeugen. Eine derartige Vorrichtung charakterisirt sich daher als ein echter elektrischer Sammler. Auch durch Oxydationsmittel, z. B. Durchleiten von Chlor, kann Ferrocyannatrium in Ferricyannatrium übergeführt werden. Die Eigenschaft, Sauerstoff leicht abzugeben, kommt allen Eisenoxydverbindungen zu, ebenso wie die Eisenoxydulverbindungen schon beim Stehen an der Luft auch wieder leicht Sauerstoff aufnehmen.

Ein ähnliches Verhalten, wie beschrieben, zeigen die Cyanverbindungen des Eisens, Mangans und Kobalts in Verbindung mit Alkalien und alkalischen Erden in reinem Zustand. Da ferner dem Ferrocyanzink noch eine analoge Verbindung des Bleis und Zinns entspricht, so können auch diese Metalle als Elektroden verwendet werden. Um endlich das Abfallen des pulverigen Niederschlags von der einen Elektrode zu hindern, werden die Elektroden am besten wagerecht gelagert.

In L. Epstein's Akkumulator (Engl. P. Nr. 17369 von 1894) bestehen die Superoxydelektroden aus den nach dem Verfahren dieses Erfinders formirten Bleiplatten, während die Gegenelektroden aus Kupferdrahtnetzen, welche zuerst amalgamirt und dann auf elektrolytischem Wege mit Zink überzogen worden sind, bestehen. Diese Zinkelektroden sind als runde Scheiben ausgebildet, welche sämmtlich an einer gemeinschaftlichen Welle befestigt sind, welch' letztere in der Mitte der Zelle durchgeht und zugleich als Stromführung für die Zinkelektroden dient. Während der Entladung oder Ladung wird die Welle in Rotation versetzt, um möglichst gleichartige Aktion auf den Kupfernetzen zu erzielen.

Wir hoffen, mit den vorstehenden Mittheilungen über die Fortschritte der Akkumulatorentechnik die wichtigeren Neuerungen erschöpft zu haben und lassen nun noch, wie am Schlusse des vorhergehenden Kapitels, eine Liste von deutschen, amerikanischen und englischen Patenten folgen.

Deutsche Patente.

Usher Nr. 81043.
Darrieus Nr. 81080.
Rosenthal & Gnesin Nr. 81524.
Smith & Wright Nr. 81837.
Blot Nr. 82238.
Akkumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer & Heinemann Nr. 82787 und 82792.
Dannert & Zacharias Nr. 82798.
Hess, Storage Battery Co. Nr. 82956.
Engl & Wüste Nr. 83154.
Smith & Wright Nr. 83579.
Holub & Duffek Nr. 83858.
Danziger Nr. 84186.
Ribbe Nr. 84371.
Luckow Nr. 84423.
Dannert & Zacharias Nr. 84810.
Langelaan Nr. 84925.
Boese Nr. 85053.

Englische Patente.

Smith & Wright Nr. 6975 von 1894.
Liardet Nr. 8292 von 1894.
Griffin Nr. 8350 von 1894.
Kolbe Nr. 9534 von 1894.
Hübner Nr. 19934 von 1894.
Hammacher Nr. 20596 von 1894.

Wershoven Nr. 358 von 1895.
Drake & Gorham Nr. 12650 von 1894.
Buckland Nr. 6163 von 1895.
Duffek & Holub Nr. 6652 von 1895.
McDougall, Adam & Smith Nr. 7657 von 1895.
de Dormaël Nr. 7795 von 1895.
Liardet Nr. 14847 von 1894.
Boese Nr. 4610 von 1895.
Hübner Nr. 8012 von 1895.
Epstein Nr. 17369 von 1894.
Schaefer & Heinemann Nr. 17566 von 1894.
Payen Nr. 10836 von 1895.
Weise Nr. 12420 von 1895.
Engel Nr. 16162 von 1894.
King Nr. 18809 von 1894.
Schindler-Jenney & Stotz Nr. 9919 von 1895.
Chloride Electrical Storage Syndicate & Grindle Nr. 12954 von 1895.
Schanschieff Nr. 12045 von 1894.
Ribbe Nr. 11864 von 1895.
Timmis Nr. 21555 von 1894.
Luckow Nr. 14801 von 1895.
Hammacher Nr. 9937 von 1895.
Vandermissen Nr. 16702 von 1895.
King Nr. 2816 von 1895.
Piroch Nr. 1717 von 1895.
Langelaan Nr. 20306 von 1895.

Amerikanische Patente.

Ford Nr. 534603.
Hough Nr. 535541.
Blot Nr. 535885.
Krocker Nr. 537575.
McDougall Nr. 537474 u. 537475.
Moskowitz Nr. 537989.
Silvey Nr. 538628.
Knowles Nr. 538919.
Biddle Nr. 539500.
Silvey Nr. 540076.
Payen Nr. 540185.
Edgerton Nr. 541081.
Hulin Nr. 542057.
Rooney Nr. 543055.
Böttcher Nr. 543372.
Epstein Nr. 543680.
King Nr. 544673.
Timmis Nr. 545390.
Rooney Nr. 549023 u. 549079.
Moskowitz Nr. 549649.
Clamer Nr. 549899.
Buckland Nr. 550480.
Faure & King Nr. 552425.
Krotz & Spencer Nr. 552322.

Elektromagnetische Aufbereitung.

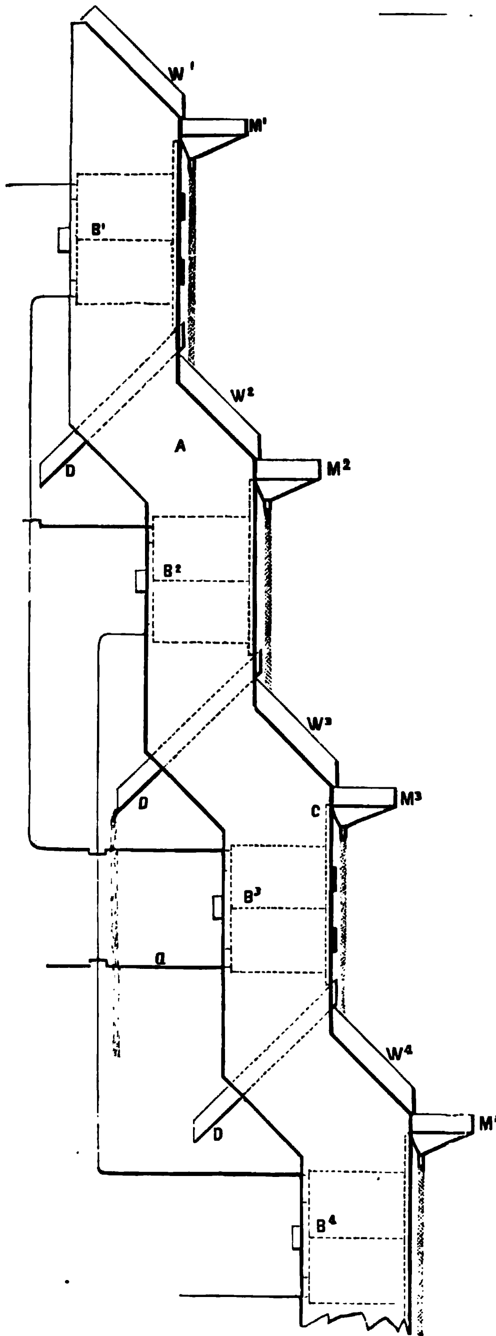


Fig. 41.

Unter den Aufbereitungsapparaten sind zwei neue Konstruktionen für frei fallendes Scheidegut in Vorschlag gebracht worden, die beide zur Scheidung von Magneteisenstein führenden Sanden oder ähnlichem feinkörnigen Materiale bestimmt sind.

In Ardens Scheider ist eine Reihe von Elektromagneten, B^1, B^2, B^3, B^4, übereinander angeordnet und so geschaltet, dass die einzelnen Magnete nacheinander entmagnetisirt und wieder magnetisirt werden können. Der Sand fällt aus Trichtern M^1, M^2, M^3, M^4 vor den Polen der Magnete vorbei. Letztere ziehen magnetisirbares Material an, um dasselbe, sobald sich genug davon gesammelt hat, beim Entmagnetisiren in besondere dafür vorgesehene Gerinne D fallen zu lassen. Das nicht von den Magneten angezogene Material wird durch Gerinne W^1, W^2, W^3, W^4 den entsprechenden Trichtern M und so den folgenden Magneten der Reihe zugeführt.

Der magnetische Scheider (Fig. 42) von

Carter (U. S. A. P. Nr. 538320 vom 30. April 1895) enthält ruhende, verschiebbar unter Trichtern *C* angeordnete Magnete *D*. Das Scheidegut fällt aus *C* auf eine geneigte Platte *E*, durch welche es in die durch Fig. 43 dargestellte Richtung abgelenkt, während das Magnetische von den Magneten *D* angezogen wird. Schon die Platte *E* ist unter dem Einflusse der Magneten *D* magnetisirt worden, so dass das Magnetische schon hier eine Verlangsamung der Fallgeschwindigkeit erleidet. Während an den oberen Magnetpolen sich magnetisirbares Material anhäuft, wird fortwährend ein Theil desselben nach den unteren Polen hinübergezogen, so dass sich vor den Polen ein förmliches Gewebe bildet, über das weiter hinzukommendes Material

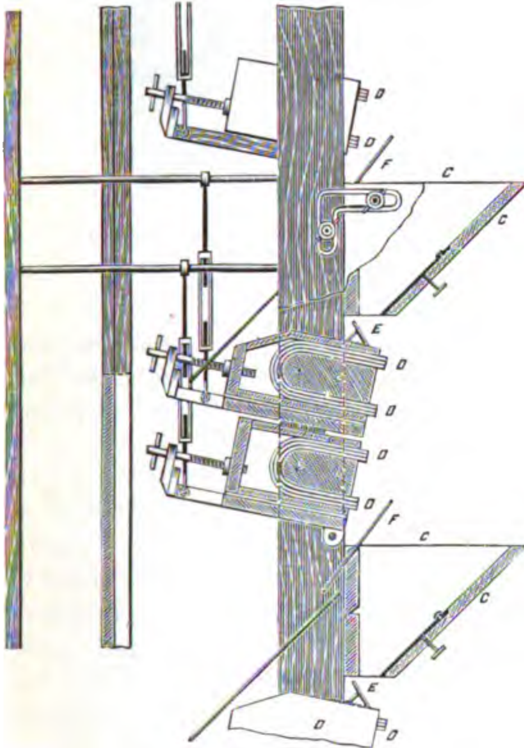


Fig. 42.

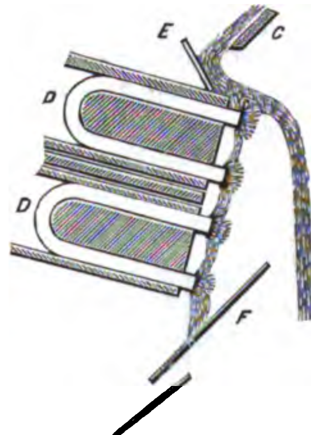


Fig. 43.

allmählich nach unten gleitet, um schliesslich in die Gerinne *F* zu fallen. Das Nichtmagnetische fällt einem zweiten Trichter *C* zu, um von hier aus einer zweiten Magnetreihe zugeführt zu werden.

Unter den mit Transportband arbeitenden Scheidern sind zwei Konstruktionen von McKinnon zu erwähnen. Nach dem ersten Patente (U. S. A. P. Nr. 536226 von 26. März 1895) wird das Scheidegut durch ein Becherwerk oder eine andere Aufgabevorrichtung zuerst dem Siebe *J* zugeführt, von welchem das Feine auf das Scheideband fällt, das Grobe durch das Gerinne *A* abgeführt wird.

Das Scheideband besteht aus dem über die Cylinder *G* und *G'* laufenden magnetisirbaren Metallbande *L*, bedeckt von einem auch über

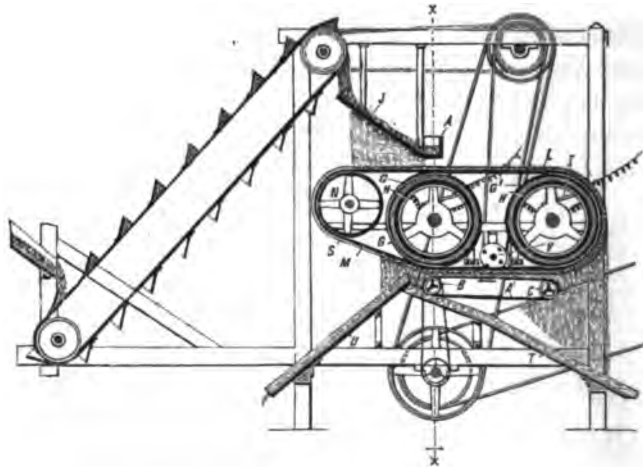


Fig. 44.

die Holztrommel *N* laufenden nichtmagnetisirbaren Hanfriemen *M*. Auf dem letzteren sind ausserdem die Seile *R* und *S* befestigt, welche das Band *M* auf *L* festdrücken und auch das Scheidegut am vorzeitigen Abfallen vom Scheidebande verhindern sollen.

In jedem der Cylinder *G* und *G'* ist eine Drahtspule *H* eingelegt, deren Enden *i* und *j* nach den isolirt auf der Welle *F* angebrachten Metallringen *h* geführt und hier durch die Bürsten *I* mit den Stromleitungen *K* und *J* verbunden sind. Durch diese Vorrichtungen sollen die Cylinder *G* und das Metallband *L* nach Belieben magnetisirt werden. Während des Betriebes nun soll das Unmagnetische rechts an der Trommel *G'* und unter derselben in das Gerinne *T* abfallen, während das magnetische Material bis dahin gehalten wird, wo der Hanfriemen das Metallband verlässt und nun in das Gerinne *U* fällt.

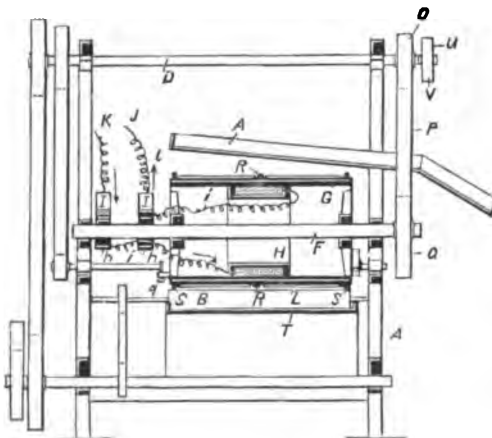


Fig. 45.

Nun ist es aber unvermeidlich, dass ausser dem Magnetischen auch Unmagnetisches auf dem Bande zurückgehalten wird. Um das zu vermeiden, ist über dem unten von der Trommel *G'* nach *G* zurückkehrenden Bande eine Klopfvorrichtung *V* angebracht. Wie Fig. 47 im Einzelnen zeigt, besteht dieselbe aus vier Stäben *m*, welche vermittelst der Scheiben *n* auf der Welle *W* angeordnet sind. Beim Drehen dieser Vorrichtung wird das Scheideband von oben sanft geklopft. Natürlich ist es wieder unvermeidlich, dass mit dem

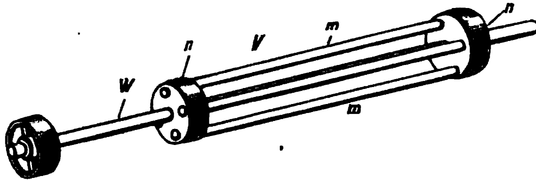


Fig. 46.

Unmagnetischen auch etwas Magnetisches abgeklopft wird. Um das nicht zu verlieren, bewegt sich unter Vermittlung der Scheiben *B' C'* ein Hanfriemen *A'* unter der Klopfvorrichtung her. Auf diesen fällt nun das abgeklopfte Material, bewegt sich in derselben Richtung wie das Scheideband dicht unter diesem und giebt so dem magnetischen Bande Gelegenheit, das Magnetisirbare wieder aufzuheben und in *U* abzuliefern.

Die Antriebsvorrichtungen bedürfen wohl keiner weiteren Erklärung.

Nach der neuen Konstruktion (U. S. A. P. Nr. 548383 vom 22. Oktober 1895) ist in dem Transportbande jetzt nur eine Magnettrommel *G* angeordnet, während früher zwei Trommeln vorhanden waren. An Stelle einer Klopfvorrichtung des Haupttransportbandes *M* des früher beschriebenen Apparates ist jetzt eine zweite Magnetreihe A^2 unter dem Nebentransportbande getreten.

Ein Becherwerk hebt das pulverisirte Erz auf ein Sieb, um gröbere Körnungen auszuscheiden. Das Pulver fällt auf das Transportband *M*, welches über die Magnettrommel *G* und die Walzen G^1 und *N* läuft. Alles, magnetisches und taubes Material fällt bei G^1 auf ein über die Walzen B^1 und C^1 laufendes Band A^1, unter welchem die Magnetreihe A^2 derartig magnetisirt wird, dass die magnetisirten Theile der Beschickung nach dem Bande *M* hingestossen werden, welches dieselben, sich in das magnetische Feld der Trommel *G* bewegend, bis jenseits der Rinne *U* festhält. Hier fällt dann das Haltige, aus dem Magnetfelde austretend, ab; etwa anhaftendes Taubes wird durch Abbürsten mittels einer weichen Bürste *u'* entfernt. Das

Nichtmagnetisirbare fällt in das Gerinne T, von wo aus es bei einem Gehalte an wertvollen Metallverbindungen einer rein mechanischen Aufbereitungsanlage zugeführt wird.

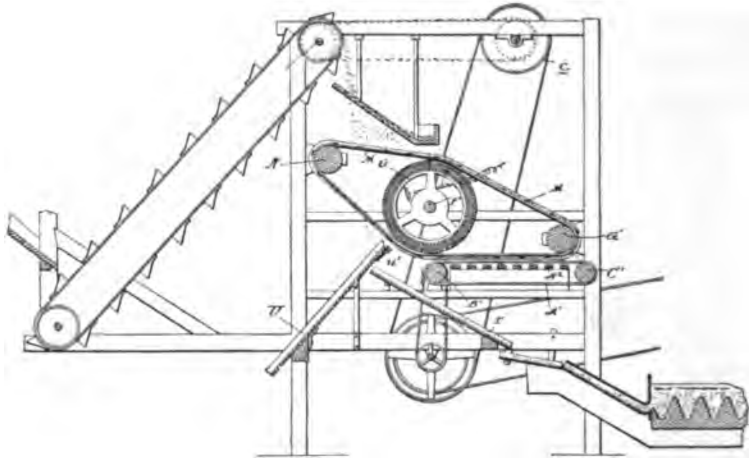


Fig. 47.

Wie schon aus unserem vorjährigen Berichte hervorgeht, nimmt Buchanan in seinen Trommel-Separatoren ausser der magnetischen Anziehung und der Schwere noch die Centrifugalkraft zu Hülfe. Sein neuer Erzscheider (U. S. A. P. Nr. 548 176 vom 22. Oktober 1895) besitzt die in Fig. 48 abgebildete Einrichtung. Das Scheidegut fällt durch die bei 4 verstellbare Aufgabevorrichtung auf eine in der Richtung des Pfeiles 9 sich drehende, auf dem Rahmen I gelagerte Trommel 2, welche eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 150—155 m in der Minute besitzt. In der Zone des Nordpoles N der Elektromagnete 3 wird nun das Magnetisirbare festgehalten, während das Taube und das schwach Durchwachsene mit der von der Trommel aus ertheilten Centrifugalkraft abfliegt. Hier findet also die erste Scheidung in Haltiges a und armes Erz b statt. Letzteres fliegt über die Scheidewand 15, gleitet in dem Gerinne 16 nach abwärts und wird schliesslich durch die schiefe Ebene 17 an der mit Transportband 5 versehenen magnetisirten Walze 6 vorbeigeführt. Hier findet eine zweite Scheidung in Taubes c und Durchwachsenes d statt. Das Taube c wird durch das Gerinne 25 ausgetragen.

Von dem in der Richtung des Pfeiles 10 sich bewegenden Transportbande 5 wird das Material d gehoben, um mit dem von dem Gerinne 18 hinzukommenden Scheideprodukte a in den Bereich des Südpoles S der Elektromagnete 3 geführt zu werden. Das Hal-

tige *e* mit dem reicheren Durchwachsenen *f* wird ungefähr oberhalb der Tragrolle 8 nach der Trommel 2 hingehoben, während das ärmere Durchwachsene *g* auf dem Transportbande 5 liegen bleibt.

Die dem Durchwachsenen *f* von der Trommel ertheilte Centrifugalkraft ist aber grösser als die Anziehungskraft der Magnete 3, so dass es während der Aufwärtsbewegung abgeschleudert wird und, an der Holzwand 19 hinabgleitend, wieder auf das Transportband 5 fällt.

Das reichste Haltige *e* endlich wird, sobald es aus dem magnetischen Felde austritt, ebenfalls von der Trommel abgeschleudert und fällt über die Gleitbahn 20 in das Gerinne 22, von wo aus es ausgetragen wird.

Inzwischen hat das Transportband 5 die Scheideprodukte *f* und *g* in den Bereich der magnetisirten Walze 7 geführt, welche das werthvollere Durchwachsene *h* so lange festhält, bis es über die Scheidewand 24 fortgetragen ist, um dann aus dem Raume zwischen 23 und 24 ausgetragen zu werden, während das werthloseste der durchwachsenen Massen auf der andern Seite der Scheidewand 24 austritt.

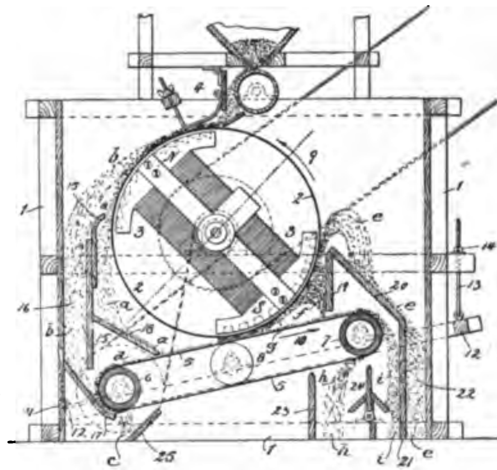


Fig. 48.

Als Grund für diese eigenartige Behandlung der verschiedenartigen Scheideprodukte wird angegeben, dass in den Scheidern mit einfachen und ganz gleichmässigen elektromagnetischen Feldern viel Taubes in dem Haltigen mit eingeschlossen bleibt. Dieser Uebelstand soll durch das Umlagern der von den ersten Scheidungen erhaltenen Produkte beseitigt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Walzen 6 und 7 stärker magnetisirt werden, wie Trommel 2 und dass der ganze Mechanismus 5, 6, 7, 8 schräg und behufs Annäherung oder Entfernung von der Trommel auf dem bei 11 drehbaren Rahmen 12 beweglich gelagert ist. Das Verstellen des Rahmens erfolgt durch die von Schrauben 14 im Rahmen 1 gehaltenen Stangen 13.

Bei der Verarbeitung schwarzen (Magneteisenstein führenden) Sandes auf Edelmetalle nach dem Amalgamationsverfahren schlämmt

sich, wie es scheint, die Quecksilberoberfläche am Boden der Schlammgerinne leicht zu. Um nun das vorzeitige Niederfallen von Magneteisenstein, das diese Uebelstände veranlasste, zu verhüten, wollen Gibbons und Murray Elektromagnete anwenden. Zu diesem Zwecke erhält der Boden des Gerinnes 2 terrassenförmige Stufen 3, welche mit amalgamirten Kupferplatten 4 versehen sind. In quer durch das Gerinne führenden Rillen 5 hält man Quecksilber. Die Rillen sind mit Ablaufstützen 6 versehen, die während des Betriebes natürlich geschlossen bleiben, Drähte 7 sollen das Quecksilber in einen elektrischen Stromkreis einschalten, um es zu „beleben“! (Diese Vorrichtung scheint mindestens überflüssig zu sein. Verf.)

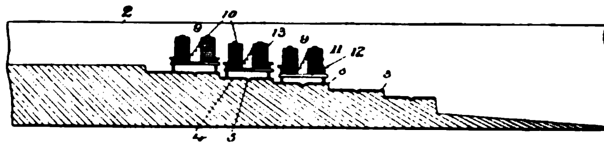


Fig. 49.

Ueber jeder Terrasse befindet sich eine Reihe von Elektromagneten 9, weiche, auf einer Eisenplatte 11 angeordnete Eisenstäbe 10, denen durch die Wicklungen 13 der Strom zugeführt wird. Durch Stellschrauben 12 regulirt man die Entfernung der Platte 11 von dem Boden des Gerinnes. Gerade diese Entfernung soll eine wesentliche Bedingung für den Erfolg des Verfahrens bilden; sie sei so zu wählen, dass die magnetisirbaren Theile des Schlammes nicht zu der Eisenplatte 11 herangezogen werden, um hier haften zu bleiben, sondern dass dieselben nur soweit von den Magneten beeinflusst werden, um ihr zu Boden Fallen zu verhindern. Sie werden dann mit dem Wasser fortgeschlämmt, während die in dem Flüssigkeitsstrome untersinkenden Goldtheile eine reinere Quecksilberfläche am Boden vorfinden.

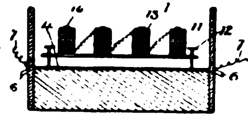


Fig. 50.

Aus Flüssigkeiten, Schlämmen (Porzellanmasse?) sollen geringe Mengen magnetisirbarer Metalltheile nach Whitacre und Wolfe (U. S. A. P. Nr. 542911 vom 16. Juli 1895) in folgender Weise entfernt werden: durch das Rohr *D* und das Ventil *B* fliesst dem Hufeisenrohre 3 die zu scheidende Trübe zu. Die Schenkel des eisernen Hufeisenrohres sind theilweise von Elektromagneten *E* umhüllt. Rohr *D* und Ventil *B* bestehen beide aus Messing oder anderen nicht magnetisirbaren Metallen. An die Enden der Hufeisenschenkel sind mit Hülfe

der Krümmer L die Hähne S angesetzt. Mit Hülfe eines auf der Tafel C angebrachten Schalters Q können die nach den Kontakten P und R geführten Hauptleitungen mit den Elektromagneten verbunden werden. Fliesst die zu reinigende Flüssigkeit durch das Rohrsystem, so erregt man die Magnete. Etwa vorhandene Eisentheile setzen sich dann im Innern des Hufeisenrohres ab. Man entfernt dieselben nach einiger Zeit am besten dadurch, dass man nach Ausschaltung der Elektromagnete und Schliessen des Ventiles B durch das mit Ventil O versehene Rohr N einen kräftigen Wasserstrom durch das Hufeisenrohr hindurchfliessen lässt.

Fig. 51.

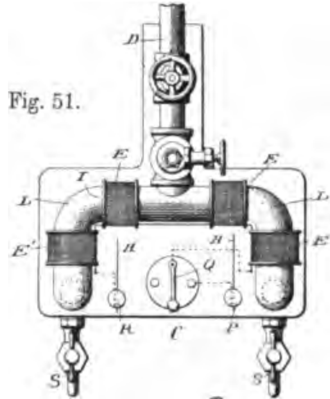
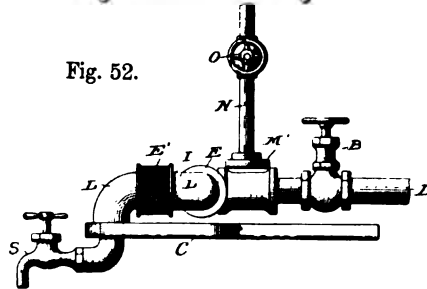


Fig. 52.



Phillip's Patent auf die Entphosphorung von Eisenerzen durch reduzirendes Rösten, magnetische Aufbereitung und darauf folgende Behandlung des Konzentrates mit verdünnter Schwefelsäure, kommt, abgesehen von seinem an sich zweifelhaften Werthe mit Rücksicht auf den Ablauf der Thomas-Gilchrist-Patente etwas spät.

Auch die übrigen in der untenstehenden Patentliste angegebenen und hier nicht erwähnten Verfahren verdienen kaum besondere Berücksichtigung.

Ueber grössere in verflossenem Jahre zur Ausführung gekommene Aufbereitungsanlagen ist nichts in die Oeffentlichkeit gelangt.

Patentliste der Verfahren und Apparate zur elektromagnetischen Aufbereitung:

Englische Patente:

Carter Nr. 8590 von 1895.

Amerikanische Patente:

Arden Nr. 532742.
Mc. Kinnon Nr. 536226.
Baker Nr. 537336.
Carter Nr. 538320.
Houlehan Nr. 538417.
Whitacre und Wolfe Nr. 542911.
Philipps Nr. 542171.
Gibbons und Murray Nr. 539804.
Buchanan Nr. 548176.
Mc. Kinnon Nr. 548383.

Elektrothermische Apparate und Methoden.

Schon in unserm vorjährigen Berichte unterschieden wir vier Gruppen von in ihren Erhitzungsmethoden von einander abweichenden Apparaten. In der ersten Gruppe war

1. Der zu erhitzende Gegenstand als Widerstand in einen Stromkreis von hoher Stromstärke eingeschaltet.

Einer der ältesten Versuche der Anwendung dieses Erhitzungsverfahrens für technische Zwecke ist das Schweissverfahren von Elihu Thomson. Die Ansichten der Eisenhüttenleute über den Werth der so geschweissten Gegenstände waren und sind wohl noch getheilte. Es wird daher der folgende Bericht, welchen wir „Stahl und Eisen (1895)" entnehmen, von besonderem Interesse sein; er enthält die Resultate dreijähriger, auf den Werken von Dobson in Manchester ausgeführten Versuche mit dem Thomson'schen Verfahren.

Der von einer Wechselstrommaschine abgegebene Strom von 200 Ampère bei 300 Volt E. M. K. und einer Wechselzahl von 100 in der Sekunde wurde in dem Transformator des Schweissapparates auf $^1/_{800}$ seiner ursprünglichen E. M. K. reducirt, unter entsprechender Erhöhung der Stromstärke. Auf die Einrichtung der Thomson'schen Schweissapparate brauchen wir hier ja nicht spezieller einzugehen. In allen den hier berücksichtigten Fällen erfolgte das Fertigstellen der Schweissung nicht durch das sonst übliche Zusammendrücken allein, sondern auch durch darauf folgendes Hämmern in Gesenken. Der Strom wurde erst allmählich angelassen, so dass die höchste Stromstärke erst zum Schluss, unmittelbar vor der Bearbeitung mit dem Hammer zur Wirkung kam.

Dobson hat auf seinen Werken Stahl von jeder Qualität, Eisen jeder Art, Stahl und Eisen zusammen, Guss- und Schmiedeeisen für praktische Bedürfnisse schweissen lassen, ebenso verschiedene Durchmesser von demselben und verschiedenem Material. Auch vorher kalt ausgeführtes Nieten wurde durch solches mit elektrischer Erhitzung ersetzt. Mit gleichem Erfolge wurde das Verbinden solcher Theile ausgeführt, wo die Frage einer genau vorgeschriebenen Länge des fertigen Stückes von grosser Wichtigkeit ist. Versuche, Legirungen zu schweissen, welche nebenbei angestellt wurden, gelangen nicht zur Zufriedenheit, jedoch wurde dieser Seite keine besondere Aufmerksamkeit zugewendet.

Die Biegungsfestigkeit der elektrisch geschweissten Stellen in kaltem Zustande, welche Kirkaldy früher bedeutend geringer als bei anderen Schweissungen gefunden hatte, indem der Bruch bereits bei der Biegung um den Winkel von 60° eintrat, lässt sich nach Dobson bedeutend erhöhen, wenn man die fertig geschweisste Stelle in der Länge von 12 bis 15 cm im Apparat nochmals anlässt, wodurch der Bruch bei den grösseren Durchmessern erst bei 130° Biegung im kalten Zustande eintrat, während kleinere Durchmesser, ohne zu brechen, eine volle Verdrehung zuliessen. Bessemerstahl-Schweissungen ergaben nach Kirkaldy folgende Resultate: Bei 2,54, 1,9 und 1,27 cm Durchmesser zeigte die Schweissstelle 92% bezw. 97,5% bezw. 100% der Festigkeit des unbearbeiteten Stabes.

Messungen, welche angestellt wurden, um über die Dauer und den Energieverbrauch der Schweissungen ins Klare zu kommen, ergaben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate, bei denen die vom Schweisstransformator verbrauchte Energie durch ein Wattmeter gemessen, die Leitungsverluste aus Stromstärke und Widerstand berechnet und mit dem Energieverbrauch für die Erregung der Wechselstrommaschine zusammengefasst sind, während die Leerlaufsarbeit sämmtlicher Maschinen, ebenso wie zur Kontrolle die Gesammtarbeit, aus den Indikatordiagrammen bestimmt wurde. Bei den starken Schwankungen des Effektes in sehr kurzer Zeit ist die Genauigkeit der Messung keine grosse, und die Abweichungen werden ferner noch durch die stets vorhandene Verschiedenheit des Materials sowie durch den Umstand, dass das Anlassen nicht immer in derselben Weise, also die Schweissungen unter verschiedenen elektrischen Verhältnissen erfolgten, erklärlich.

Die grössere Festigkeit der Schweissstelle, welche Dobson bei seinen Versuchen gegenüber den amerikanischen fand, schreibt er hauptsächlich der nachträglichen Bearbeitung mit dem Hammer zu. Als ein besonders grosser Vortheil des elektrischen Verfahrens muss der Umstand angeführt werden, dass unter 500 geprüften Schweissungen kein Versagen der Einrichtung oder auch nur eine Fehlerhaftigkeit der Schweissstelle festzustellen war. Gerade diese Sicherheit wiegt nach dem Verfasser auch die etwa höheren Kosten gegenüber dem Schmiedfeuerverfahren völlig auf. Nach einer überschlägigen Rechnung kam nämlich das elektrische Schweissen von geraden Barren 10 bis 15% theurer als beim letzteren Verfahren, wogegen die Kosten bei den feineren Arbeiten nur etwa ein Drittel der früheren betragen.

Tabelle über den zur Schweissung benöthigten Effekt in HP. zu 746 Watt.

Art der Schweissung	Dauer des Stromes in Sek.	Energie-verbrauch des Transform. $\frac{\text{Watt}}{746}$	Leitungs-verluste und Erregung	Leerlaufs-arbeit	Summe des Effekt-verbrauchs	Indicirte Pferde-kräfte
Schmiedeeisen von 12 qcm	243	59	10,8	18	87,8	—
desgl. geglättet .	256	55	10,8	18	83,8	—
desgl.	255	59	10,8	18	87,8	88
Rundstab von 2,38 cm . .	—	—	—	—	—	—
Mittel von 15 Schweissungen	57	17,7	6,3	18	42	42
„ „ 7 „	50	21	6,3	18	45,3	—
Schmiedeeisernes Dampfrohr von 2,54 cm . .	67	20,1	6,8	18	44,9	—
desgl.	66	19	6,8	18	43,8	—
desgl.	61	24,7	6,8	18	49,5	—
desgl.	86	15	6,8	18	39,8	49
desgl.	66,5	25,5	6,8	18	50,3	49
Bessemerstahlschaft 2,54 cm	64	22,3	8	18	48,3	—
desgl.	65	22	8	18	48	—
desgl. . , ...	62	23	8	18	49	49
desgl.	54	27,6	7	18	52,6	51
Bessemerstahl 1,9 cm . .	37	15,5	6	18	39,5	36,5
desgl.	38	15,2	6	18	39,2	36,5
desgl.	50	17	6	18	41	48
desgl.	54	15	6	18	39	43
Bessemerstahl 1,27 cm .	21	9,2	4,7	18	31,9	—
desgl.	21	10,1	4,7	18	32,8	—
desgl.	36	8	4,7	18	30,7	—
desgl.	22	10,3	4,7	18	34	—
desgl.	25	9,2	4,7	18	31,9	—
desgl.	30	9	4,7	15	30,7	34

Zum Erhitzen und Abschrecken von Stahldraht hat Platt (Engl. P. N. 10490 von 1894) eine wenig empfehlenswerthe Vorrichtung ersonnen. In gewissen Entfernungen von einander stellt er Tröge auf, deren aus Quecksilber bestehende Füllungen in kräftige Stromkreise eingeschaltet sind. In die Ränder dieser Gefässe sind Einschnitte gemacht. Das Quecksilber steht nun so hoch in den Gefässen, dass die bekannte gewölbte Oberfläche des ersteren über die tiefsten Punkte der Einschnitte hervorragt. Werden nun Drähte durch die Gefässreihe gezogen, so stellen sie Verbindung zwischen den einzelnen Quecksilbermassen her, bilden aber selbst, soweit sie zwischen je zwei Gefässen liegen, Widerstände, die sich schnell und stark erhitzen, um während des Hindurchziehens im zweiten, bezw.

dritten Gefässe durch das kalt zu haltende Quecksilber wieder abgeschreckt zu werden.

Beträchtliche Quecksilberverluste und die Verbreitung von Quecksilberdämpfen im Arbeitsraume sind schwer zu vermeiden.

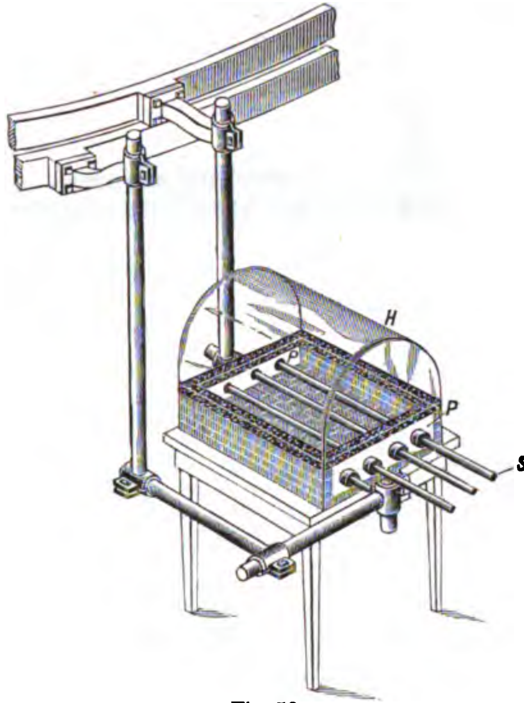


Fig. 53.

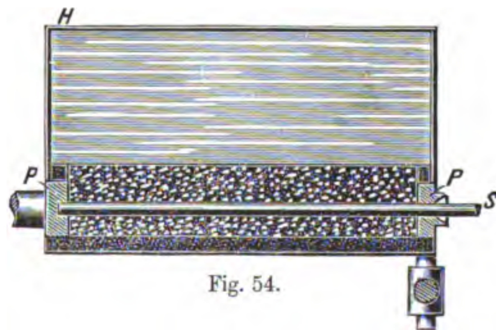


Fig. 54.

In dem elektrischen Erhitzungsverfahren von Holland (Engl. P. Nr. 22043 von 1894) handelt es sich hauptsächlich darum, Temperaturverschiedenheiten in langen Metallgegenständen auszugleichen, wenn solche, zum Zwecke des Härtens oder Temperens als Widerstände durch einen starken Stromkreis gezogen, in Folge von Querschnittsungleichmässigkeiten stellenweise zu hoch erhitzt werden würden. Die Drähte, Stäbe oder sonstigen Gegenstände müssen daher durch ein zwischen den Rollenkontakten isolirt angebrachtes und mit Wärmeschutzmasse umhülltes Metallrohr so hindurchlaufen, dass sie sich an die Rohrwand anlegen. Auf diese Weise sollen sich einmal die Widerstandsunterschiede des zu erhitzenden Körpers unter Vermittlung der Rohrwand ausgleichen, während anderseits das Rohr mit seiner Schutzhülle als Wärmespeicher und Erhitzungsregulator dient. Die erhitzten Gegenstände führt man dann durch einen mit dem Härtungsmittel, z. B. Oel gefüllten Behälter.

Auch in einem der in grosser Zahl patentirten Apparate von Burtou und Angell ist die Widerstandserhitzung gewählt. Nach dem amerikanischen Patente Nr. 537009 vom 9. April 1895 (Fig. 53 bis 56) sind die mit den Stromleitungen verbundenen Pole *P* so eingerichtet, dass sie durch die zu erhitzenden Metallstäbe *G* verbunden werden. Diese gewiss höchst einfache Erhitzungsvorrichtung ist in einem Wärme-Schutzgehäuse *H* angeordnet. Fig. 55 und 56

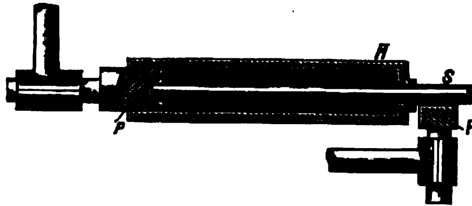


Fig. 55.

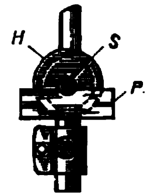
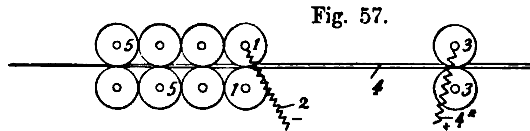


Fig. 56.

zeigen eine Erhitzungsvorrichtung für einzelne Stäbe; sie ist durch das eben Gesagte gleichfalls erklärt. Eine etwas schwer zu beantwortende Frage ist: Wo steckt die Erfindung?

Zum Erhitzen von Arbeitsstücken der Draht- und Blechwalzwerke sollen nach Platt und Goldthorp (D. R. P. Nr. 84088 vom 3. Mai 1895) Walzenpaare einer Walzenstrasse der-

Fig. 57.



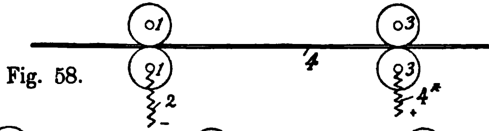


Fig. 58.

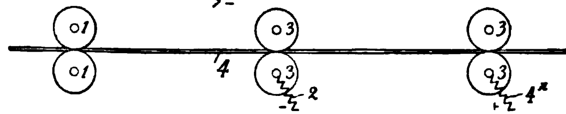


Fig. 59.

artig in einen Stromkreis eingeschaltet werden, dass durch das zu walzende Metall zwischen den Walzenpaaren der Stromschluss erzeugt wird und sowohl die Walzen als auch die Walzstücke erhitzt werden.

In Fig. 57 werden die beiden Druckwalzen 1, 1, welche das Auswalzen des Metalls zu besorgen haben, mit dem einen Pole einer Dynamomaschine oder dergl. verbunden, während die beiden anderen

Walzen 3, 3 mit dem entgegengesetzten Pole der Elektrizitätsquelle verbunden werden. Das zwischen den Walzenpaaren 1, 1 und 3, 3 befindliche Draht- oder Blechstück 4 wird von dem elektrischen Strom durchflossen und erglüht, so dass es vom Walzenpaar 1, 1 dünner gewalzt werden kann.

In der Anordnung, welche in Fig. 58 dargestellt ist, ist in so fern eine Abänderung getroffen, als auf das Walzenpaar 1, 1 noch mehrere Walzen 5, 5 folgen, welche die Dicke des betreffenden Walzstückes 4 noch weiter vermindern.

Wie Fig. 59 zeigt, kann das Walzstück 4 erst zwischen zwei nur zu diesem Zwecke dienenden Walzenpaaren 3, 3, 3, 3 erhitzt und darauf zwischen einem Walzenpaar 1, 1 gewalzt werden.

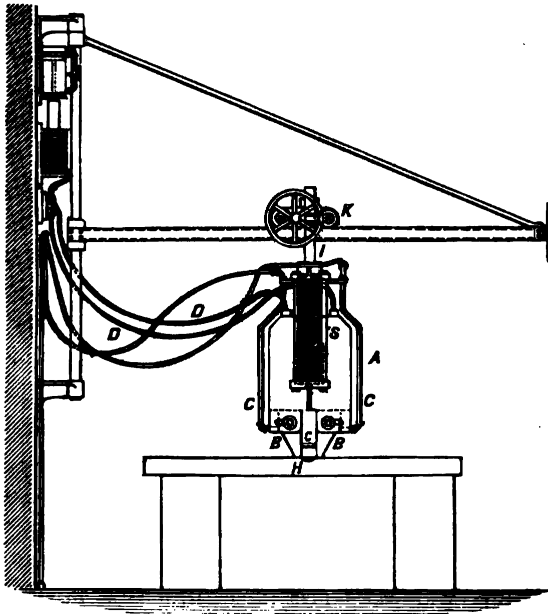


Fig. 60.

Um besonders Panzerplatten, welche nach dem Harvey-Verfahren gehärtet sind, stellenweise so ausglühen zu können, dass man während der Arbeit des Aufbringens derselben auf den Schiffsrumpf oder auf Befestigungswerke an ursprünglich nicht dazu vorgesehenen Stellen Nietlöcher ausbohren oder irgend welche andere Bearbeitung vornehmen kann, verfährt Lemp (Engl. P. Nr. 24569 von 1894 und U. S. A. P. Nr. 531197) in folgender Weise: Von einer geeigneten Stromleitung aus führt man zwei Kupferkontakte von je 5 qcm Quer-

schnitt in einer Entfernung von 25 mm von einander auf die zu erhitzende Stelle. Sobald sich beim Stromdurchgange zwischen den Kontakten eine eben sichtbare Rothgluth zeigt, vermindert man allmählich die Stromstärke so, dass sich das erhitzte Metall etwa nach 10 Minuten unter die kritische Härtungstemperatur abgekühlt hat, ein Hartwerden nach Entfernung der Kontakte in Folge zu schneller Abkühlung also nicht mehr zu befürchten ist. In Fig. 60 ist der Erhitzungsapparat in Thätigkeit dargestellt. *A* bezeichnet einen Stromumformer, welcher hohe Stromstärken liefert. Die so erzeugten Ströme werden von der Sekundärleitung *S* den nach unten sich verjüngenden Kupferpolen *B* zugeführt. Zum Zwecke der Kühlung sind die letzteren als Hohlkörper konstruirt, welche durch die Rohre *C* mit einem Kühlmittel, etwa Wasser, versorgt werden können. Letzteres tritt in eine der Elektroden ein, geht durch ein Verbindungsrohr zur andern über, um aus dieser dann auszutreten. Die ganze Vorrichtung hängt an einem Laufkrahne *K*, der sie nach jeder zu erhitzenden Stelle der Platte *H* hindurchzubefördern bestimmt ist. Durch eine Leitung *D* ist Verbindung mit Stromregulatoren hergestellt. Das die Pole *B* auch auf entgegengesetzten Seiten der Platte angebracht werden können, ist durch Fig. 61 angedeutet.

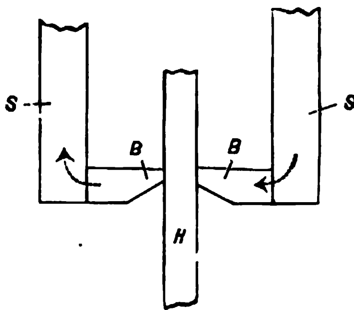


Fig. 61.

Während mit den vorstehend beschriebenen Apparaten lediglich eine Erhitzung der in den Stromkreis eingeschalteteten Widerstände beabsichtigt wird, lässt sich, wie Héroult schon vor 10 Jahren gezeigt hat, das hier gewählte Erhitzungsprinzip auch vortheilhaft mit der Elektrolyse vereinigen, indem er bei der Elektrolyse von geschmolzenem Aluminiumoxyd mit so hohen Stromdichten arbeitete, dass der Elektrolyt durch den in Wärme umgesetzten Stromantheil flüssig erhalten wurde. Von wie weittragender Bedeutung dieser Gedanke für diese Metallurgie gewesen ist, hat die Entwicklung der Aluminiumindustrie gezeigt; er hat mit einem Schlage die Schwierigkeiten gelöst, gegen welche man seit Bunsens Entdeckung der elektrolytischen Abscheidbarkeit des Aluminiums aus seinen geschmolzenen Verbindungen, über 30 Jahre lang gekämpft hat. Wie Borchers in der 2. Auflage seiner Elektrometallurgie (Verlag v. Harald Bruhn, Braunschweig 1895) aus der Litteratur des 6. Jahrzehntes dieses Jahrhunderts nachgewiesen hat, waren

für die Aluminiumgewinnung z. B. durch Bunsen und Deville während der Jahre 1854 bis 1859 alle Bedingungen bis auf die Apparatfrage gelöst; und diese Frage blieb bis auf die Einführung der elektrischen Erhitzung der Elektrolyte mittels dichter Ströme ungelöst. Bei der durch eine Feuerung bewirkten Erhitzung mit schmelzflüssigen Elektrolyten gefüllter Gefässe wird man wie bei der Aluminiumgewinnung in zahlreichen Fällen in Verlegenheit kommen, ein geeignetes Material für die Schmelzgefässe zu finden. Man stelle sich nur die Aufgabe, ein Schmelzgefäss zu konstruiren, wenn der Elektrolyt Fluoride, gewisse Chloride oder andere auf Silikate, Metalloxyde und Metalle stark einwirkende Substanzen enthalten muss. Kommt dann noch der Umstand hinzu, dass das sich abscheidende Metall ein kräftiges Reduktionsmittel für Silikate (Thon) ist und sich ausserdem mit den als Apparatmaterial überhaupt in Betracht kommenden Metallen, besonders Eisen, leicht legirt, oder mit Kohlenstoff von Graphit- und Kohletiegeln) sich verbindet, dann ist in der That guter Rath theuer. Aus dem letzteren Grunde war z. B. der ursprüngliche Apparat von Héroult zur Rein-Aluminium-Gewinnung nicht tauglich. Bekanntlich benutzte er anfangs einen mit Kohleplatten ausgesetzten Eisenkasten als Schmelzgefäss und Kathode. Kohlekathoden werden aber, wie schon Deville nachwies, in Folge der sich bis in die Poren erstreckenden Metallabscheidung geradezu gesprengt und verunreinigen sowohl Elektrolyt, wie Metall. Trotzdem liest man noch immer in Berichten über die Anlagen der heutigen Aluminiumwerke, dass die Elektolysirgefässe mit Kohle ausgefüttert seien. Aber wiederholte Versuche von Borchers haben erwiesen, dass sich ein reines Metall so nicht erhalten lässt.

Für die Abscheidung von Aluminimum sowohl, wie von einer grossen Anzahl anderer Metalle, bezw. Metalllegirungen hat der nach folgenden, von Borchers angegebenen Bedingungen konstruirte Apparat gute Resultate ergeben. Es ist höchst wahrscheinlich, dass dasselbe Konstruktionsprinzip auch in den Aluminiumfabriken üblich ist, doch liegen noch keine authentischen Nachrichten darüber vor.

In einem mit Bodenplatte *B* aus Chamotte versehenen Eisenblechtiegel *T* wird zunächst die Kathode *K*, eine kleine Stahlplatte, eingesetzt und durch das Kupferrohr *R* unter Vermittlung der Klammer *V* mit der Stromleitung verbunden. Nun füttert man den Tiegel *T* durch Einstampfen mit dem Oxyde oder Fluoride *F* desjenigen Metalles aus, das elektrolytisch abgeschieden werden soll, nur die Oberfläche der Platte *K* freilassend. Durch den Deckel *D* hängt man während des Betriebes die Kohlenanode *A* ein. Letztere ist durch die eiserne

Klammer, deren ebenfalls eiserne Führungsstange und den mit Hülfe einer Kupfermuffe befestigten Draht *P* ebenfalls mit der Stromleitung in Verbindung gebracht. Die eiserne Führungsstange ist in einem Gusseisenfuss *U* eingeschraubt, auf welchem, aber isolirt durch eine Schieferplatte *J*, auch der Tiegel steht. Damit sich während des Betriebes das abzuscheidende Metall nicht mit dem Kathodenmateriale legire ist das Rohr *R* zum Kühlen eingerichtet, zu diesem Zwecke also mit Wasserzuflussrohr *E* und dem Ablaufrohre *X* versehen, während eine nicht ganz bis oben reichende Scheidewand in der Mitte des Rohres *R* das Wasser zwingt, bis oben an den oberen Rohrboden zu steigen. Durch ein Stichloch *S* kann man während des Betriebes das abgeschiedene Metall abstechen, um es in dem untergestellten Eingusse *G* aufzufangen.

Fig. 62.

Der Betrieb dieses Apparates ist höchst einfach. Nachdem man das Stichloch mit einem Thon- oder Oxydtropfen verschlossen hat, bringt man zunächst ein wenig desjenigen Metalles auf den Tiegelboden, das man abzuscheiden beabsichtigt. Nun nähert man die Anode der Kathode. Ist erstere konisch zugespitzt, so wird sich bei der Berührung der Kohlespitze mit dem am Boden liegenden Metalle erstere schnell und hoch erhitzen. Besitzt die Anode eine Form, wie sie in Figur 62 dargestellt ist, kann man auch einen dünnen Kohlestift zwischen Anode und Kathode einsetzen und wird auch in diesem Falle schnell die erforderliche Schmelztemperatur für den Elektrolyten haben. Man streut nun den Elektrolyten (Salz-, Oxyd-, Sulfidgemische) durch eine Deckelöffnung allmählich in den Apparat ein und wird finden, dass derselbe, sobald er eine Schicht zwischen Anode und Kathode bildet, flüssig bleibt, so dass man nach Bedarf nachsetzen kann. Das abgeschiedene Metall kann man

nach einiger Zeit, bezw. nach Beendigung der Elektrolyse aus dem Stichloche *S* ablassen.

Eine Verunreinigung des sich abscheidenden Metalles ist bei richtiger, natürlich auch nicht zu weit gehender Kühlung der Kathode ganz ausgeschlossen. Der Tiegel steht von allen Seiten frei, so dass in den meisten Fällen die natürliche Kühlung der umgebenden Luft ausreichen wird, die Ausfütterung *F* im Tiegel *T* zu erhalten. Das abgeschiedene Metall kommt also einerseits nur mit seinem eignen Oxyde (Fluoride o. dgl.) in Berührung, während andrerseits das Kathodenmaterial, mit dem sich natürlich eine Berührnng nicht vermeiden lässt, soweit gekühlt wird, dass eine Lösung desselben unmöglich ist.

Der vorstehend beschriebene Apparat ist bisher nur als Versuchs- und Demonstrationsapparat für Ströme von 100 bis 200 Ampère gebaut und wird nach Borchers Angaben in geeigneten Grössen von der Firma E. Leybold's Nachfolger Köln a. Rh. geliefert. Es bedarf wohl keiner besonderen Erörterung, dass sich der Apparat in fast beliebig grösseren Dimensionen ausführen und also auch für den Grossbetrieb verwenden lässt. Auf seine Verwendbarkeit für die verschiedensten Zwecke werden wir unter den Metallen mehrfach zurückkommen.

Auch Urbanitzki hat den in Bd. I dieses Jahrbuches besprochenen Ofen dahin abgeändert, dass der zu erhitzende Elektrolyt, wie bei Héroult den Widerstand des Stromkreises bilden kann, auf welchen Umstand in der deutschen Patentschrift (Nr. 82 164) weniger, als in einer späteren Veröffentlichung (Zeitschr. für Elektrochemie 1895 Bd. II S. 350) Gewicht gelegt worden war. Demnach besteht der Apparat im wesentlichen aus einem basisch ausgefütterten Tiegel, in welchen von oben her ein Kranz radial gestellter Kohlenbalken eintaucht, welcher auf einem um seine Vertikal-Achse drehbaren gekühlten Deckel montirt ist und in seiner Gesammtheit die in mehrere Theile getheilte und bewegliche positive Elektrode repräsentirt, während der Boden des Tiegels von einer entfernbaren Bodenplatte verschlossen wird, welche auf isolirenden Verschlusskeilen aufruht, die negative Elektrode repräsentirt und entweder aus einem Kohlenkörper (Fig. 63), oder aus einer mit kräftiger Luftkühlung versehenen Metallpfanne (Fig. 65) hergestellt ist.

Die Einführung der Beschickung erfolgt durch ein in der Mitte durch den Deckel geführtes Rohr. Ein Abstich ist punktirt (Fig. 63) angedeutet. Ohne Frage ist diese Neukonstruktion eine wesentliche Verbesserung des ersten Ofens (D. R. P. Nr. 77 125; vergl. auch dieses Jahrbuch Bd. I). Dass man in diesem sowie in den anderen für den

gleichen Zweck konstruirten Oefen, wenn nöthig, auch mit dem Lichtbogen arbeiten kann, ist selbstverständlich.

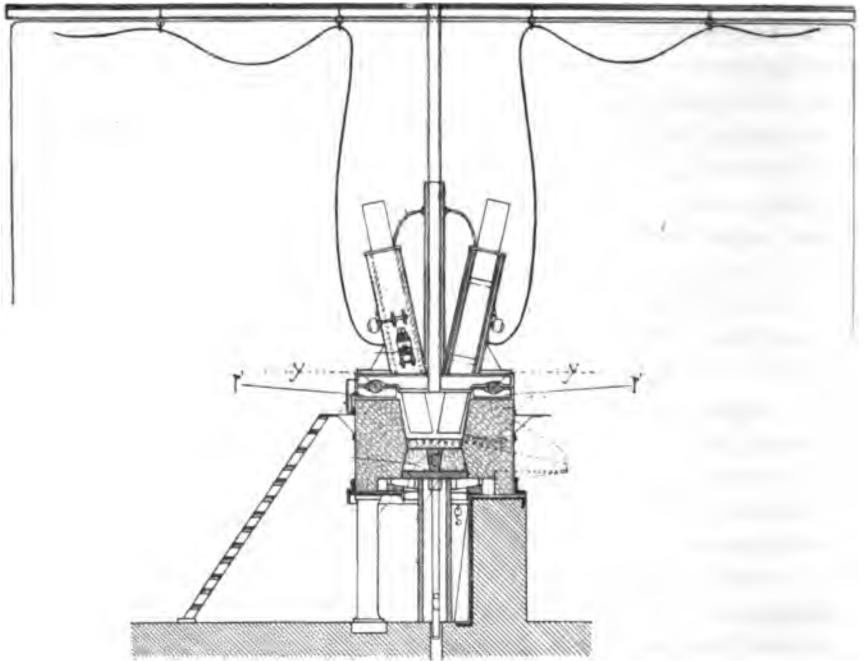


Fig. 63.

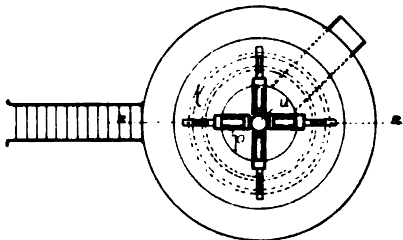


Fig. 64.

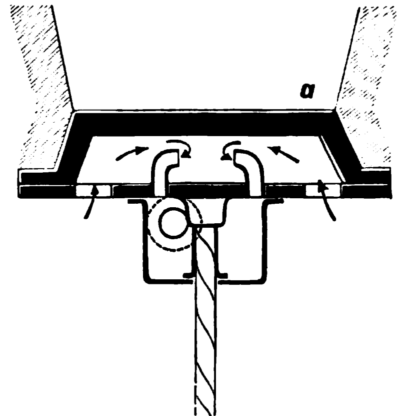


Fig. 65.

Eine genaue Kopie des Cowles-Ofens hat Clarke in Amerika patentirt erhalten (U. S. A. P. Nr. 551 461 vom 17. Dezember 1895).

Cowles erhitzte als Widerstand eine aus Aluminiumoxyd, Kohle und Kupfer bezw. Eisen bestehende Mischung zur Herstellung von Aluminiumbronze bezw. Ferroaluminium. Clarke empfiehlt den Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid (s. dieses unter anorgan. Verb.).

In einem mit Mauerwerk ausgefütterten Kasten befindet sich ein Gemisch *C* aus Kalk und Kohle. Durch die kürzeren Seitenwände führt er die Elektroden, Kohlestäbe *C*, in die Mischung so ein, dass sie sich anfangs eben berühren. Da beim Stromdurchgange die in der Nähe der Kohlespitzen befindliche Mischung leitend wird, so zieht man allmählich die Elektroden zurück, so dass immer grössere Massen der Beschickung in den Stromkreis eingeschaltet werden. Man verarbeitet nicht den ganzen Ofeninhalt auf einmal, sondern

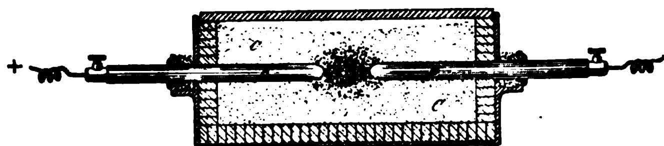


Fig. 65.

lässt den Strom nur so lange wirken, bis das Innere soweit reduzirt ist, dass es noch von einer genügenden Schicht unzersetzter Beschickung zum Schutze der Ofenwände und zum Schutze der geschmolzenen Massen gegen die Wirkung der Luft umgeben ist. Genau so arbeiteten schon Gebr. Cowles. Also wo steckt die Erfindung?

2. In einer anderen Gruppe von Erhitzungsapparaten wird die Beschickung in Berührung mit einem nach 1. erhitzten Widerstande gebracht.

Soweit die Verwendung der nach diesem Prinzipe arbeitenden Vorrichtungen für metallurgische Zwecke in Betracht kommt, ist als Konstruktionstypus der schon im Jahre 1891 von Borchers veröffentlichte Ofen anzusehen, mit dem er die Reduzirbarkeit aller bis dahin für unreduzirbar gehaltenen Oxyde nachwies. Dieser Ofen, wie er zur Erinnerung an eine, manchen Erfindern scheinbar neue Erhitzungsmethode der zweiten Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Thätigkeit vorgeführt wurde, besteht aus einigen Schamottesteinen *A, B, C, D, F, S* (Fig. 66), zwei dicken Kohlestäben *K* und einem dünnen Kohlestabe *k*. Die dicken Stäbe sind vermittelst der Klammern *V* mit der Stromleitung *L* in Verbindung gebracht. Bei einer Stromdichte von 5 Ampère per Quadrat-

millimeter Querschnitt des dünnen Stabes wird dieser schon so hoch erhitzt, dass in der Umgebung desselben Kalk reduzirt wird.

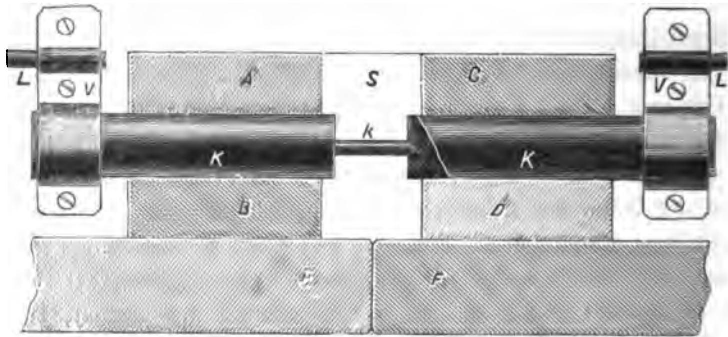


Fig. 66.

Dass sich auch Siliciumdioxyd mit Hülfe einer solchen Wärmequelle durch Kohlenstoff reduziren lässt, hat Borchers schon 1891 veröffentlicht (Elektrometallurgie I. Aufl., S. 63). Augenscheinlich gelingt es aber trotz aller Veröffentlichungen einigen Erfindern auf ganz bekannte Vorrichtungen, wenn sie nur in anderen Dimensionen ausgeführt werden, Patente zu erhalten. So enthält die deutsche Patentschrift Nr. 85 197 die Beschreibung eines von Acheson für die Fabrikation von Carborundum (s. anorganische Verbindungen), also zur Reduktion von SiO_2 konstruirten Ofens, in welchem, wie ausdrücklich betont wird, ein in der Beschickung liegender Kohlenstoffkern **allein** zur Wärmeerzeugung dienen soll.

Der auf einem soliden gemauerten Fundamente *A* angeordnete Ofentrog von lang rechteckiger Form wird durch die aus trocken zusammengelegten Steinen gebildeten Seitenwände A^1 und den gemauerten Endwänden A^2 begrenzt. In die letzteren sind die Kohleelektroden *B* eingelagert, die entweder aus einzelnen in Platten oder Klemmen B^1 vereinigten Stäben (Fig. 67 und 68) oder aus grösseren Blöcken (Fig. 69 und 70) bestehen.

Wenn der Ofen zum Betriebe vorbereitet wird, ordnet man im Innern des Gemisches einen Kanal, den Raum zur Ausfüllung mit dem Kern *C* an. Dieser Kern soll hauptsächlich aus irgend einem feuerbeständigen Material bestehen, welches dem Stromdurchgange einen grösseren oder geringeren Widerstand entgegensetzt, dabei aber immerhin einen geringeren Widerstand als das zu behandelnde Gemisch hat. Vorzugsweise ist körnige Kohle geeignet, wobei der Körnungsgrad nach dem Stromverbrauch und den Abmessungen des elektrischen Ofens variiren kann. Eine Körnergrösse von 4 bis 5 mm

ist beispielsweise zweckmässig, wenn der Kern nahezu 2,5 m lang angenommen ist und der Höchstbetrag an elektrischer Energie sich auf ca. 100 000 Watts beläuft, für welchen ein Kerndurchmesser von 25 cm angewendet wird. Die angegebenen Kernabmessungen beziehen sich auf von bituminöser Kohle erhaltenen Koks von Durchschnittsqualität als Kohlenmaterial. Wenn zur Kernbildung schon im Ofenbetrieb vorbenutztes Körnermaterial angewendet wird, so ist

Fig. 67.

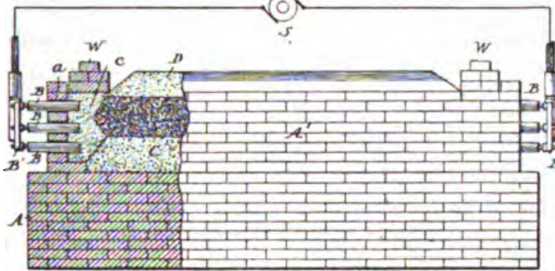


Fig. 68.

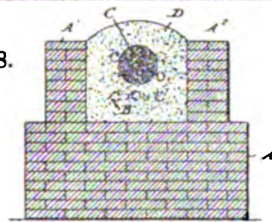


Fig. 69.

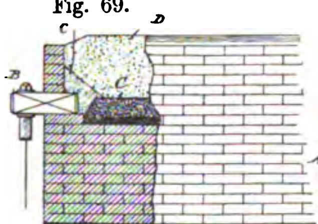
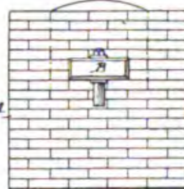


Fig. 70.



es erforderlich, den Durchmesser der Körner kleiner als denjenigen der ursprünglichen Kokskörner zu wählen.

Anstatt nun den Kern in seiner ganzen Länge gleichförmig herzustellen, lässt man gemäss vorliegender Neuerung die Grösse der Bestandtheile oder Körper an den Kernenden abnehmen, wodurch ein innigerer Elektrodenkontakt und in Folge dessen ein leichterer Stromdurchgang erzielt wird. Mit *c* (Fig. 67 und 69) ist ein Stück des Kernes bezeichnet, welches in dieser Weise aus Körnern geringerer Grösse zusammengesetzt sein soll.

Sehr wichtig ist eine Maassnahme, durch welche verhindert wird, dass das zu behandelnde Material mit den Elektroden in Berührung kommt, weil in diesem Falle leicht eine Krustenbildung an den Elektroden auftritt, die den freien Durchgang des Stromes beeinträchtigt. Aus diesem Grunde lässt man die Elektroden in den Körper des Kernes (bei *c*) vorspringen. Zum Zwecke, die innige Berührung der Kernbestandtheile und der Elektroden zu unterstützen, bringt man unter Umständen ein Gewicht *W*, wie bei Fig. 67 ersichtlich, an; wesentlich denselben Erfolg kann man aber durch die in Fig. 69 dargestellte Aufschichtung des Kernmaterials *c* erreichen, wobei das Gewicht der Masse selbst den Kontakt aufrecht zu erhalten strebt. In der Umgebung des so hergestellten Kernes wird die mit *D* bezeichnete Materialmasse, die der Behandlung bezw. starken Erhitzung unterzogen werden soll, angeordnet.

In einem für die Walzwerke von Peck, Benny & Co. (Montreal, Canada) von der Montreal Electric Co. konstruirten Glühofen bildet (nach der Deutschen Zeitschrift für Elektrotechnik) ein Kohlerohr von 26 mm lichter Weite und 13 mm Wandstärke den Erhitzungswiderstand. Dieses Rohr ist in einem Blechkasten angeordnet und vollständig mit Sand bedeckt. Es wird durch einen Strom von 500 Ampère — im Anfange geht man mit der Stromstärke etwas höher, um die verlangte Temperatur rasch zu erreichen — weissglühend gehalten und erhitzt dann seinerseits das eingeschobene Eisenband, von welchem es minutlich 5′ engl. = 1,6 m auf die gewünschte Gluth bringen kann. Die Betriebskraft wird dem Wechselstrom-Leitungsnetz der Gesellschaft mit 1040 Volt entnommen, welche durch einen Transformator auf 15 Volt herabgebracht werden. Eine eingeschaltete Drosselspule gestattet die Regulirung der Stromstärke entsprechend dem Bedarfe.

Auch alle für niedrigere Temperaturen bestimmten Heizvorrichtungen gehören zu dieser Klasse von Apparaten:

So wird zum Erhitzen von Löthkolben nach Stotz und Schindler-Jenny (Engl. P. Nr. 9919 von 1895) in den hohlen Metallkolben ein aus widerstandsfähigem, nichtleitendem oder mit isolirenden Ueberzügen versehenem Materiale bestehender Heizkörper eingesetzt, der zum Theil von dem als Erhitzungswiderstand dienenden Drahtgewinde durchzogen und umwickelt ist.

Delany's Erhitzer, der gleichzeitig als Rheostat dienen soll, besteht aus einer Porzellan-Platte, auf deren Oberfläche bezw. in deren ausgespaarte Vertiefungen der elektrisch zu erhitzende Widerstand mit Hülfe eines glasartigen Emailles befestigt ist.

Zum Verdampfen von Erdöl und ähnlichen Flüssigkeiten bringen Peuchen und Clark (D. R. P. Nr. 82 235) Kohleplatten, die durch einen Schwimmer in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels gehalten werden, in dem Destillationsgefässe an und erhitzen dieselben elektrisch, indem sie die Kohleplatten durch biegsame Drähte mit einer geeigneten Stromquelle in Verbindung bringen.

Stotz und Schindler-Jenny's Apparat zum Erhitzen von Flüssigkeiten (Engl. P. Nr. 17 130 von 1894) besteht aus drei konzentrisch übereinander angeordneten, verschieden weiten Cylindern, welche so untereinander verbunden sind, dass durch den vom äusseren Cylinder durch den zweiten abgegrenzten ringförmigen Raum Wasser nach unten fliesst, um dann durch das innerste Rohr wieder in die Höhe zu steigen. Der durch dieses Innenrohr um den Mittelcylinder gebildete ringförmige und unten geschlossene Raum enthält, eingebettet in Asbest oder anderes Isolirmaterial, den Erhitzungswiderstand. Der äussere Cylinder ist durch Holzbekleidung vor Wärmeabgabe geschützt.

Auch für Arbeiten, die niedrigerer Temperatur bedürfen, hat das Prinzip der gleichzeitigen Erhitzung und Elektrolyse Anwendung gefunden. So soll man Schwefelsäure oder andere Flüssigkeiten, behufs Konzentration derselben nach Peuchen und Clarke (D. R. P. Nr. 83 526 vom 20. Dezember 1893) durch eine rinnenförmig ausgebildete und geneigt angeordnete Elektrode *H* fliessen lassen, innerhalb welcher eine zweite Elektrode *J*, isolirt von *H*, aber in Berührung mit der zu konzentrirenden Flüssigkeit festgelegt ist.



Fig. 71.

Die Flüssigkeit läuft kontinuirlich die Rinne *H* herab und wird dabei gleichzeitig erhitzt und elektrolysirt. Da alle Theilchen der Flüssigkeit nacheinander eine Zeit lang mit den Elektroden in Berührung kommen, so ist die Elektrolyse eine äusserst gleichmässige. Da ferner die sich hierbei an den Elektroden ausscheidenden Gasbläschen theils durch die Reibung des Elektrolyten, theils durch die geneigte Lage der Elektrodenflächen leicht abgelöst werden und

emporsteigen, so ist der innere Widerstand der Vorrichtung an allen Stellen ein sehr geringer und vor allem gleichmässiger und konstanter. Diese Wirkung wird noch durch den Umstand erhöht, dass die Elektrode *H* ihre Längsausdehnung in der Richtung des Flüssigkeitsstromes besitzt. Die ausgeschiedenen Gasbläschen gelangen daher nach Passiren der sehr geringen Höhe der Rinne sofort in die freie Luft.

3. Die Methode der Erhitzung mittelst des elektrischen Lichtbogens, so dass der zu erhitzende Gegenstand als Lichtbogenpol fungirt, ist für folgende Vorrichtungen gewählt worden.

Zum Zwecke der mechanischen Bearbeitung von Metallgegenständen bringen Burton und Angell eine Reihe von Apparaten zur Ausführung des Lagrange- und Hoho-Verfahrens in Vorschlag.

Das erste Patent (U. S. A. P. Nr. 537 004 vom 9. April 1895) ist, wie die Abbildung zeigt, eine genaue Kopie des Lagrange-Hoho-Apparates (Fig. 72). Das zweite Patent (U. S. A. P. Nr. 537 006 vom

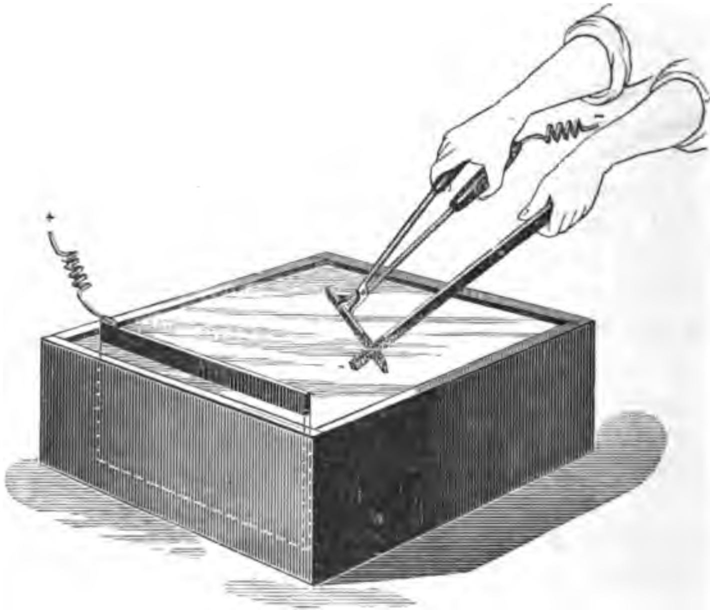


Fig. 72.

9. April 1895) betrifft einen Apparat, bei welchem die Halter für zu erhitzende Stäbe am Rande des Flüssigkeitsbehälters angebracht sind (Fig. 73 und 74).

Zum Erhitzen anderer Gegenstände wieder (Hufeisen z. B.) hat der Apparat folgende Form erhalten (Fig. 75 u. 76): In dem Flüssig-

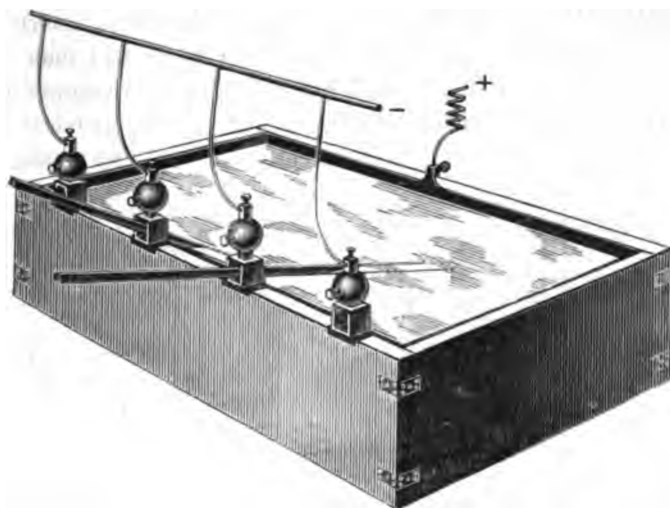


Fig. 73.

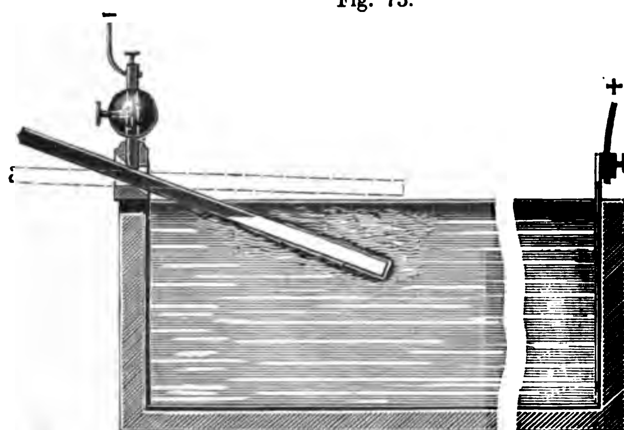


Fig. 74.

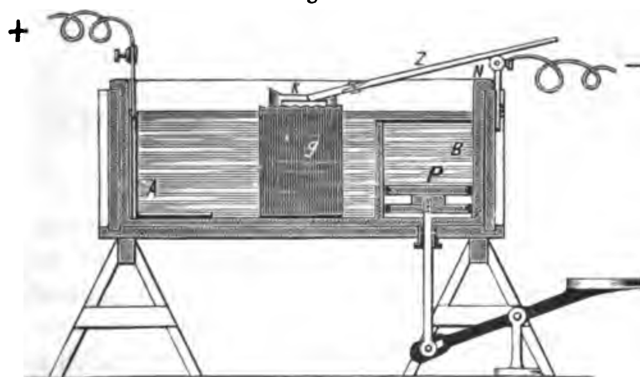


Fig. 75.

keitsbehälter *B* ist ein Klotz *G* aus nichtleitendem Materiale mit unebener Oberfläche aufgestellt. Auf diesen Klotz legt man den zu erhitzenden Gegenstand *K*. Der Elektrolyt, eine wässerige Lösung von Soda, gleichen Theilen Soda und Weinstein, oder gleichen Theilen von Soda und Borax vom spez. Gewicht 1,25—1,30 ist anfangs nicht

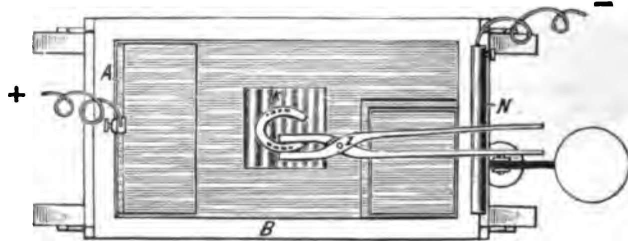


Fig. 76.

mit dem Gegenstande in Berührung. Erst wenn man die Erhitzung beginnen will, drückt man durch die Pumpe *P* so viel Flüssigkeit in den Haupttheil des Gefässes über, dass der Gegenstand *G* mit dem Elektrolyten in Berührung kommt. Vorher muss die an *G* angelegte Metall-Zange *Z* auf die den negativen Pol der Leitung bildende Walze *N* aufgelegt sein. Als Anode dient die Bleiplatte *A*, *K* fungirt dann als Kathode. Ist an letzterer die Gasentwicklung und die Lichtbogenbildung

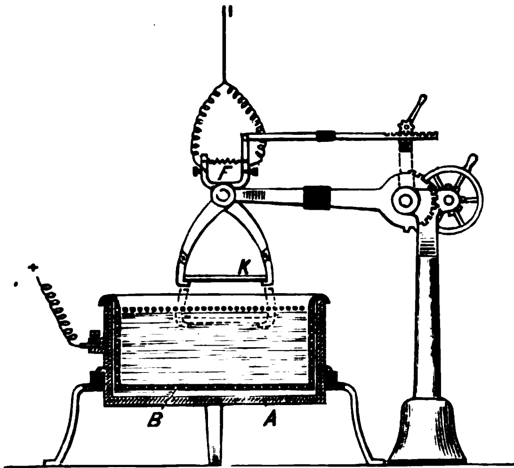


Fig. 77.

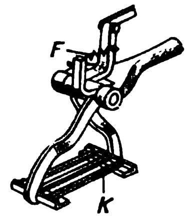


Fig. 78.

eingeleitet, so kann man auch die Flüssigkeit ein wenig unter *K* zurücktreten lassen. Die erwünschte Erhitzung wird dann durch den Lichtbogen in einer Atmosphäre brennenden Wasserstoffes schnell erreicht sein.

U. S. A. P. Nr. 537008 beschäftigt sich hauptsächlich mit einigen für diese Arbeit in die Stromleitung einzuschaltenden Widerständen.

U. S. A. P. Nr. 537011 enthält eine für grössere Gegenstände beabsichtigte Konstruktion (Fig. 77 u. 78). Das Gefäss *A* bildet hier gleichzeitig die Anode und erhält einen siebartig durchlochten Einsatz *B*. Der zu erhitzende Gegenstand *K* hängt in den Klauen eines Krahnarmes. Zwischen den oberhalb des Aufhängepunktes befindlichen Enden der Klauen ist eine Feder *F* angebracht, um die unteren Enden fest zusammenzudrücken, wie dies besonders aus Fig. 78 ersichtlich ist.

U. S. A. P. Nr. 537402 betrifft wieder eine Vorrichtung zum Erhitzen kleinerer Gegenstände *K* (Fig. 79—81), die von der auf dem negativen Leitungsende *N* aufliegenden oder direkt mit dem negativen Leitungsende verbundenen Zange *Z* gehalten werden. Die Anode *A* befindet sich in einem durch Siebplatte *S* abgeschiedenen Raume des Gefässes *B*.

Fig. 79.

In U. S. A. P. Nr. 537405 finden wir mehrere der oben beschriebenen Vorrichtungen an einem Behälter vereinigt, um so gewissermassen einen elektrischen Schmiedeofen für verschiedenartige Gegenstände zu schaffen.

Für alle diese Apparate ist eine elektromotorische Kraft von

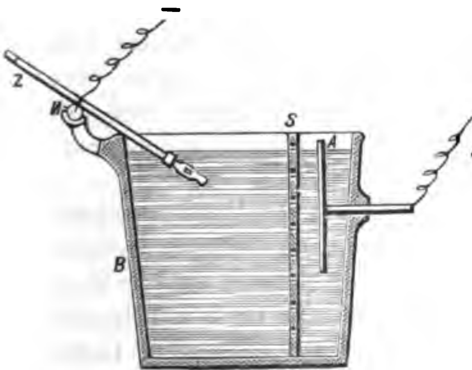


Fig. 80.

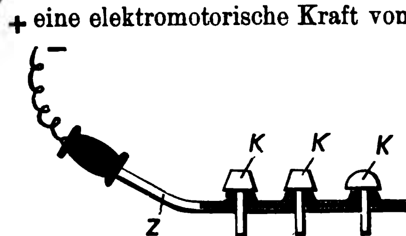


Fig. 81.

150 Volt erforderlich; die Stromstärke richtet sich nach den Dimensionen der Gegenstände.

Nach dem U. S. A. P. Nr. 537005 schliesslich will Burton dieses Verfahren auch zum Schmelzen von Erzen anwenden. Die Durchführbarkeit dieses Vorschlages ist aber in einer wenig wahrscheinlichen Weise begründet.

Für Versuchszwecke bringt die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt mehrere Oefen in Vorschlag.

Je nach dem beabsichtigten Zweck besteht der Tiegel *A* aus Kohle oder aus Sinter-Magnesit. Im ersteren Fall ist der Tiegel zugleich negative Elektrode, und das negative Kabel wird bei *F* eingespannt. Besteht der Tiegel aus nichtleitendem Material, so findet die Stromzuführung durch ein Loch im Tiegelboden mittelst eines Kohlenstiftes statt. Die positive Kohle *B* kann vermittelst der Stellschraube *D* gehoben und gesenkt werden, je nach Bedarf und je nach der zur Verfügung stehenden Stromquelle. Die Klemmschraube *E* dient zur Befestigung des positiven Kabels.

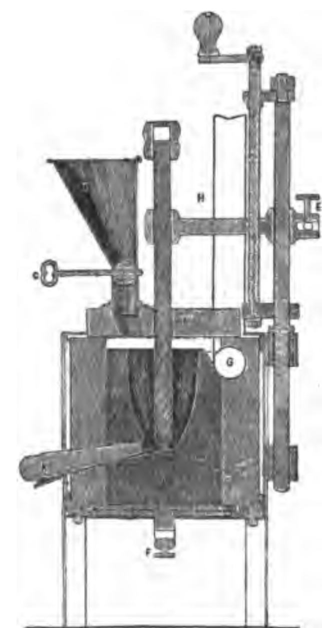


Fig. 82.

Durch Fülltrichter *C* kann, wenn pulverförmiges Material im Ofen verarbeitet werden soll, das Rohmaterial stets nachgefüllt werden — zur Darstellung von Calciumcarbid z. B. das Gemisch von Kalk und Kohle — und durch die Abstichöffnung am Boden des Tiegels kann die Schmelze abgelassen werden. Entwickeln sich während des Prozesses Gase, so entweichen dieselben durch das Abzugsrohr *G* und *H*.

Der Ofen kann für Ströme von 100 Ampère bis zu 300 Ampère Verwendung finden. Auf Wunsch wird der Apparat auch für stärkere Ströme eingerichtet.

In einem grösseren, in Tiegelform ausgebildeten Ofen für 1000 Ampère wird der Heizraum umschlossen von dem Magnesitmauerwerk *M* oder nur oben von Magnesit und unten von Graphit *G* und *C*. Geheizt wird der Ofenraum durch den elektrischen Lichtbogen. Die Stromzuführung erfolgt durch dicke Kohlenstäbe, von denen die negative Kohle *D* von unten eintritt und feststeht, während die positive Kohle D_1 von oben durch den Deckel *H* eintritt und durch den Kurbelmechanismus *NO* auf und ab bewegt werden kann, wodurch die Länge des Lichtbogens variirt wird, je nach der zur Verfügung stehenden Spannung. Zu Beginn des beabsichtigten Prozesses empfiehlt es sich, die Kohlen *D* und D_1 mittelst beigegebener dünner Kohlenstifte kurz zu schliessen, um nicht momentan

eine zu hohe Temperatur zu bekommen, was die Lebensdauer der Kohlen beeinträchtigen würde. Die Beschickung erfolgt durch den Trichter *T*. Bei dem Prozess entwickelte Gase entweichen in der Pfeilrichtung durch den Kanal *J* und gehen durch die Oeffnung *L* ins Freie oder in den Schornstein. Etwa von den Gasen mitgerissene feste Bestandtheile setzen sich in dem Kanal *J* ab und können durch Ziehen des Schiebers *R* entfernt werden. In dem

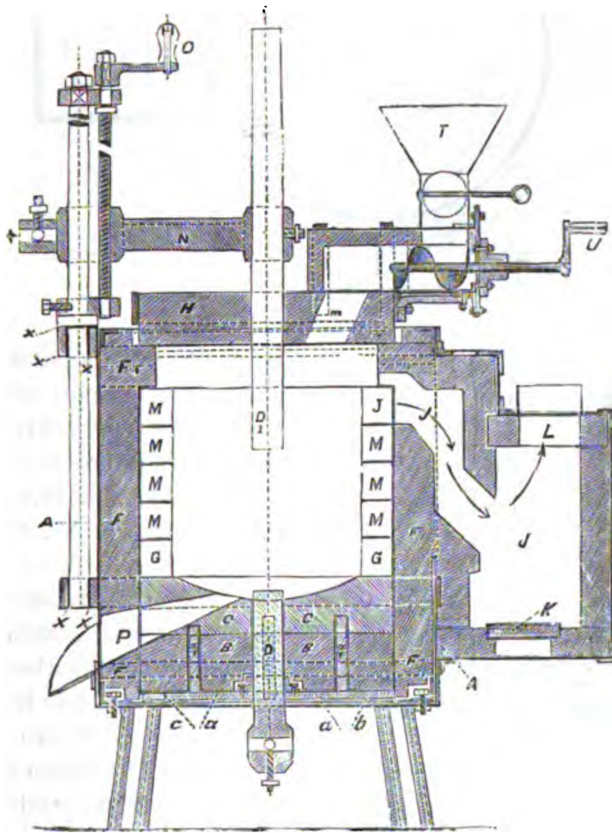


Fig. 83.

Tiegel geschmolzene Materialien werden bei dem Abstichloch *P* abgelassen. Während der Schmelzoperation ist das Abstichloch durch einen eingepassten Kohlenstöpsel geschlossen. Der Ofen ruht auf vier Füssen. Um das Erneuern der negativen Kohlen besser bewerkstelligen zu können, empfiehlt es sich, die Füsse durch gemauerte Fundamente zu verlängern. Der Boden des Ofens wird getragen von der Platte *b*. Auf dieser Platte *b* liegt eine etwa 9 mm dicke Asbestplatte *c* und auf diese folgt die starke Eisenplatte *a*. In diese

Eisenplatte *a* sind die vier eisernen Bolzen a_1 eingelassen, die bis in den Graphitboden *C* hineinreichen. Es hat diese Anordnung den Zweck, den Strom ohne grössere Spannungsverluste von der nega-

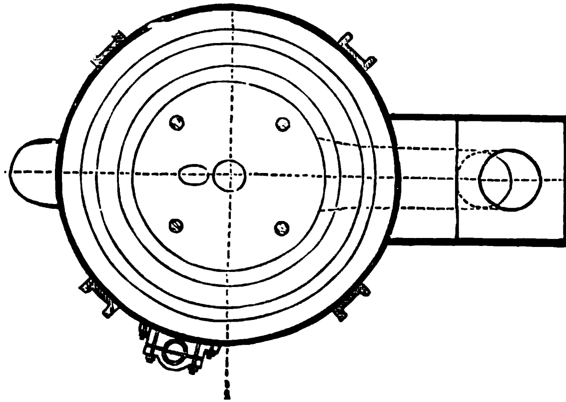


Fig. 84.

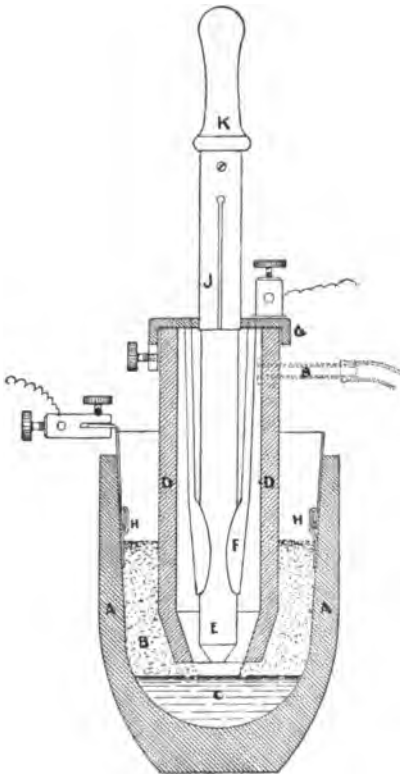


Fig. 85.

tiven Elektrode abzuführen. Der Kurbelmechanismus ist an den Stellen *xxx* etc. isolirt.

Zum Schmelzen von Metallen empfehlen Thwaite und Allen (Engl. P. Nr. 21879 von 1894) folgende Vorrichtungen: Das in dem Thon- oder Graphittiegel *A* befindliche Metall *B* wird durch das aus feuerbeständigem Materiale bestehende Rohr *D* von dem Kohlepole *E* fern gehalten, so dass der Lichtbogen tief innerhalb der zu schmelzenden Massen erzeugt wird. Das geschmolzene Metall *C* sammelt sich am Boden des Tiegels an. Unter Vermittlung des Deckels *G*, in welchem das Rohr *D* festgeklemmt ist, und der mit Draht- oder Kabelklemmen in Verbindung stehenden Führungsstäbe *F*, wird der Kohlestab *E* in die Stromleitung eingeschaltet, während auf der

andern Seite die Verbindung des Schmelzgutes mit der Stromquelle durch Metallstreifen *H* hergestellt ist. Diese hängen in einem

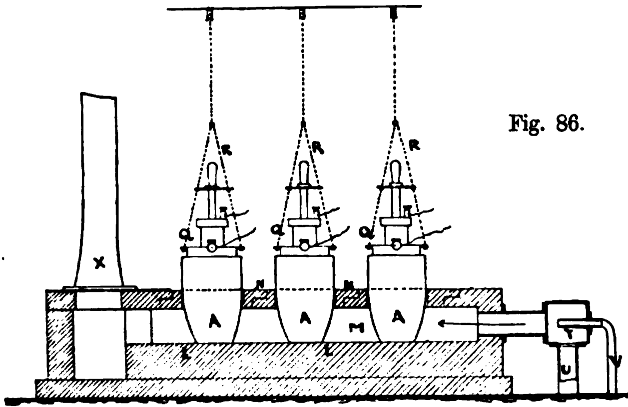


Fig. 86.

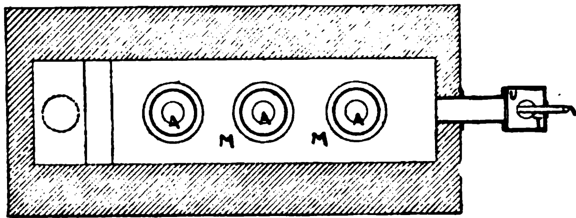


Fig. 87.

in den oberen Theil des Tiegels eingesetzten Metallblechringe mit nach innen aufgebogenem unterem Rande. Der Blechring endlich kann mit einer Klemmschraube an die Leitung angeschlossen werden. Als eigentlicher Halter für die Kohle *E* dient die mit Handgriff *K* versehene, federnde Hülse *J*. Alle die in den Tiegel eingesetzten Theile, Elektroden und Hüllen, lassen sich, wie dies aus den Fig. 86 und 88 ersichtlich ist, durch Seile *Q* und *R* und das an einer über die Rollen *O* laufenden Kette aufgehängte Gegengewicht *P* leicht heben und senken. Die Tiegel selbst stehen auf dem Herde *L* einer mit passend gelochten und geflanschten Chamotteplatten *N* bedeckten Heizkammer *M*. Die letztere wird durch

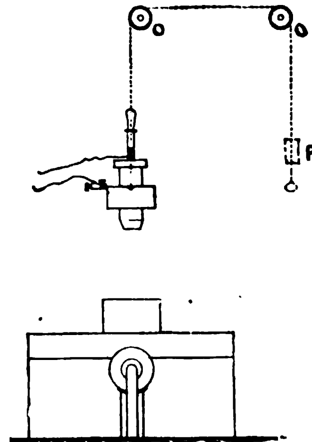


Fig. 88.

eine Gasfeuerung mit Gasleitung *U*, Luftleitung *V* und Mischkammer *T* geheizt.

Soll die Schmelzung in reduzirender Atmosphäre ausgeführt werden, so kann durch ein Rohr *S* in den Kohlenpolbehälter reduzirendes Gas eingeleitet werden.

Elektrische Wärmeerzeugung zum Zwecke des Schmelzens von Erzen oder Metallen pflegt man bekanntlich da anzuwenden, wo die Hülfsmittel der Feuerungstechnik versagen, oder wo mit Rücksicht auf das Apparatmaterial eine äussere Erhitzung nicht statthaft ist. Es scheint uns daher die Kombination der elektrischen Erhitzung mit einer gewöhnlichen Feuerung wenig zweckmässig.

Eine andere Ausführungsform dieses Schmelztiegels ist in den Fig. 89 und 90 zur Darstellung gebracht:

Um einen Trichter 3, in welchen das zu schmelzende Metall 5 eingeführt wird, sind die in einen mit der Stromleitung verbundenen Ring 4 eingefügten Kohlestäbe 2 angeordnet. Durch den aus leitendem Materiale bestehenden Tiegel, welcher vermittelst des auf seinem Rande 8 befestigten Metallringes 7 in den Stromkreis eingeschaltet ist, wird das zu schmelzende Metall zum zweiten Pole des von den Stäben 2 aus überspringenden Lichtbogens gemacht.

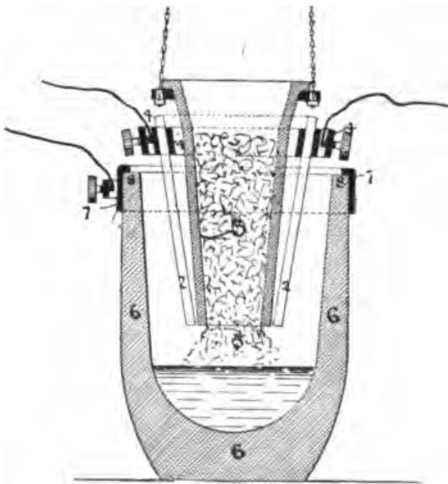


Fig. 89.

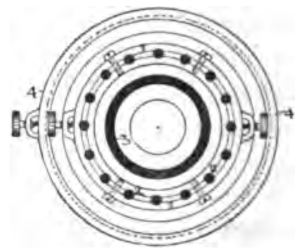


Fig. 90.

Es wäre interessant gewesen zu erfahren, aus welchem feuerbeständigen Materiale die Beschickungstrichter bestehen müssen und für welche besonderen Zwecke der Apparat überhaupt konstruirt ist.

Die noch am Schlusse des Jahres patentirten Schmelzöfen-Konstruktionen von Vincent und Hewes (U. S. A. P. Nr. 551014 und 552341) enthalten weder neue noch praktisch verwerthbare Gedanken.

Bei den bekannten, ebenfalls nach diesem Prinzip arbeitenden Benardos-Löthverfahren steht, wie man weiss, dem zu erhitzenden, als Lichtbogenpol fungirenden Eisengegenstande ein Kohlepol gegenüber. Nun ist es aber nicht zu vermeiden, dass das an der Löthstelle schmelzende Eisen von dem positiven Kohlepole eine, die Eigenschaften des Metalles höchst nachtheilig beeinflussende Kohlenstoffmenge aufnimmt. Slavianoff (Elektrotechn. Ztschr. 1895 S. 325) verwendet deshalb an Stelle der Kohleelektrode eine solche aus Eisen, bezw. aus demselben Metalle, aus welchem auch das Arbeitsstück besteht. Er bezeichnet diese Arbeitsweise als „elektrisches Giessverfahren" und will sie zur Ausbesserung beschädigter Gussstücke nutzbar machen. Dass sich der Apparat auch zum Einschmelzen schwer schmelzbarer Legirungen eignet, mag nur nebenbei erwähnt sein. Die als Gussmaterial dienende stabförmige Elektrode schmilzt unter Einwirkung des Lichtbogens schnell ab, indem das abtropfende Metall die Gussform bezw. einen Schmelztiegel füllt. Das in letzterem sich sammelnde Metall erstarrt nicht sogleich, sondern wird durch denselben noch eine geraume Zeit lang flüssig erhalten, so dass eine gute Ausfüllung der Form gesichert ist.

Die Anwendung zweier Metallelektroden, von denen die eine als Gussmaterial dient, ist praktisch nur durchführbar bei automatischer Regulirung des Voltabogens. Denn schliesst man den Stromkreis durch Berührung des abzuschmelzenden Metallstabes mit dem andern Pole, so entsteht, wie beim Thomson-Verfahren, am Berührungspunkte beider in Folge des grossen Uebergangswiderstandes eine so bedeutende Wärmemenge, dass das Metall hier sofort schmilzt. Sobald sich jedoch eine geringe Menge flüssigen Metalles zwischen beiden Polen gebildet hat, lässt mit dem geringer werdenden Widerstande die Wärmeentwicklung an der Stelle nach; das Metall erkaltet und beide Pole sind mit einander verschmolzen. Dieser Vorgang erfolgt bekanntlich derartig schnell, dass es vom Zufall abhängt, wenn es gelingt, den Stab vor dem Verschmelzen wieder loszureissen. Ein längeres Aufrechterhalten des Lichtbogens ist hierdurch schon ausgeschlossen. Noch schwieriger gestaltet sich die Sache, wenn man noch in Erwägung zieht, dass mit dem Abschmelzen des Stabes die Entfernung beider Elektroden entsprechend grösser wird. Mit dieser nimmt auch der Widerstand zu, die Stromstärke wird daher geringer. In dem gleichen Maasse, in welchem das Metall abfliesst, muss nun der Stab genähert werden. Diese Arbeit nur mit Hülfe der Hand auszuführen, ist, wie jeder Versuch sofort lehrt, für die Dauer nicht möglich.

Zur automatischen Regulirung des Lichtbogens resp. zum Niederschmelzen der Metallstäbe hat Slavianoff einen Apparat konstruirt, welcher ebenfalls patentirt worden und in Fig. 91 abgebildet ist.

Ein im Punkte *A* gelagerter, sich nach oben verjüngender Hebel *C* trägt am äussersten Ende eine Rolle *D*, die zwischen den beiden Spulen *K* und *L* in den durch die letzteren hindurchgehenden Eisenkern *U* hineinragt. Der Eisenkern ist in horizontaler Richtung beweglich und in den Rollen *E* gelagert, durch welche er auch geführt wird. Im Punkte *A* ist senkrecht zu dem Hebel *C* und mit diesem fest verbunden die hohle Welle *M* angebracht, in welcher die Triebstange *T* gelagert ist. Letztere kann mittelst des Handrades *B* gedreht werden. Vorn trägt die Triebstange ein gezahntes Stahlrädchen *S*, an welches vermittelst der Rollen *R* der abzuschmelzende Metallstab *J* gepresst wird. Diese Vorrichtung wird von *P* aus bedient.

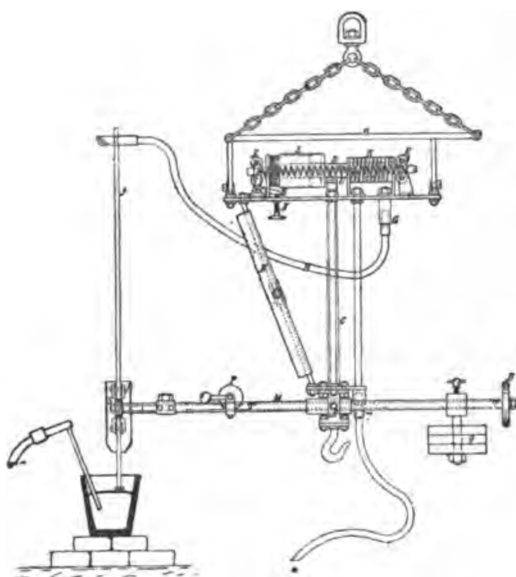


Fig. 91.

Wird nun vermittelst des Handrades die Triebstange *T* gedreht, so bewirkt das Stahlrädchen der Drehungsrichtung entsprechend ein Auf- oder Abwärtsbewegen des eingespannten Stabes.

Zu beiden Seiten der Spulen *K* und *L* liegt je eine Spiralfeder, die gemeinsam durch die auf den Kniehebel *Z* wirkende Schraube *X* nach Erforderniss angespannt oder nachgelassen werden können. Die Spiralfedern wirken dem Einziehungsvermögen des Solenoides *K* entgegen; sie verringern die Empfindlichkeit des Apparates. Es ist dies bei der durch das stete Abtropfen des geschmolzenen Metalles sich rapid ändernden Stromstärke in gewissem Grade nothwendig. Ohne diese Bremsvorrichtung würde das Reguliren derartig energisch vor sich gehen, dass in Folge des Beharrungsvermögens der hier zu bewegenden, immerhin beträchtlichen Massen ein abwechselndes Schliessen und Oeffnen des Stromkreises stattfinden

würde. Das auf der hohlen Welle *M* verschiebbar angebrachte und durch eine Druckschraube schnell festzustellende Gewicht *O*, aus einzelnen Platten bestehend, dient ähnlichem Zwecke. Der Rahmen *N*, der sowohl in horizontaler, als auch in vertikaler Richtung verstellbar ist, ist mit farbigen Glasscheiben versehen, die den Zweck haben, die Augen des Arbeiters vor dem intensiven Schein des Lichtbogens zu schützen. Der ganze Apparat schwingt zwischen den beiden Armen der Gabel *a*, von der zwei Tragketten zu einem Schäckel führen. Durch die überaus bewegliche Anordnung dieser Aufhängevorrichtung ist der Regulator nach jeder Richtung hin leicht hantirbar. Der ganze Regulirmechanismus ist ebenso wie das den Nachschub bewirkende Triebwerk mit einem aus Eisenblech gefertigten Schutzkasten umgeben.

Die Hauptdimensionen des Apparates sind folgende: Länge, vom Handrade bis zum Elektrodenstab gemessen = 900 mm, Höhe, von Mitte Triebstange bis zur Gabel = 570 mm; das Gewicht beträgt 31 kg.

Wie aus Fig. 91 ersichtlich, ist der Apparat als Differentialregulator ausgebildet. Gewöhnlich wird die Nebenschlussspule ausgeschaltet bleiben. Es kommen jedoch Fälle vor, wo mit zwei Apparaten gearbeitet werden muss; um dann die Apparate in Serie schalten zu können, ist die Differentialschaltung vorgesehen.

4. Die Erhitzung von Gegenständen im Bereiche des Lichtbogens, ohne dass dieselben einen Pol des letzteren bilden, wurde, wie aus dem ersten Bande unseres Jahrbuches ersichtlich ist, für mehrere Schmelzofen-Konstruktionen ausgeführt. Auch des Versuches von Zerener, den Lichtbogen durch magnetische Ablenkung nach Art einer Löthrohrflamme zu verwenden, wurde an derselben Stelle schon kurz gedacht. Nachdem Verfasser dieses Gelegenheit gehabt hat, sich von der ausserordentlichen Handlichkeit und Brauchbarkeit der Zerener'schen Apparate zu überzeugen, mögen einige der neueren Ausführungsformen hier kurz besprochen sein.

Fig. 92 und 93 zeigen Handapparate, in denen *K* Kohlestäbe, *M* Elektromagnete, *R* ein Stellrad zum Reguliren der Kohlen darstellt. *D* sind die Leitungsdrähte, von denen einer zuvor um die Magnetschenkel gewickelt ist, ehe er zur Kohle geführt wird. Fig. 93 zeigt einen mit Löthkolben versehenen Apparat. Der hohle, zum Weichlöthen dienende Kolben *L* wird innen durch den Lichtbogen erhitzt. Für grössere Arbeiten ist der in Fig. 94 abgebildete Apparat bestimmt. *K* und K^1 bezeichnen wieder Kohlestäbe, *M* die Elektromagnete. Die Entfernung der Kohlen wird automatisch wie bei Bogenlampen geregelt. Die Regulirvorrichtung befindet sich in dem

Kasten *W*, der durch einen Schirm *R* vor der Wärmewirkung des Lichtbogens geschützt ist. Zur Führung der Kohlenhalter dienen die Stäbe *H*.

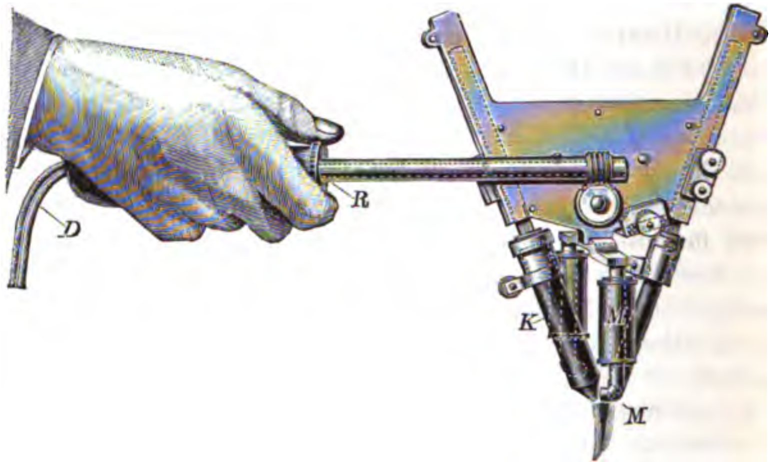


Fig. 92.

Zerener's Verfahren hat vor allen übrigen der bis jetzt bekannten Schmelz-, Löth- und Schweissverfahren die sehr wesentlichen Vorzüge voraus, dass es keiner besonders eingerichteten Stromquelle bedarf (die Apparate lassen sich in fast jede Beleuchtungsanlage ein-

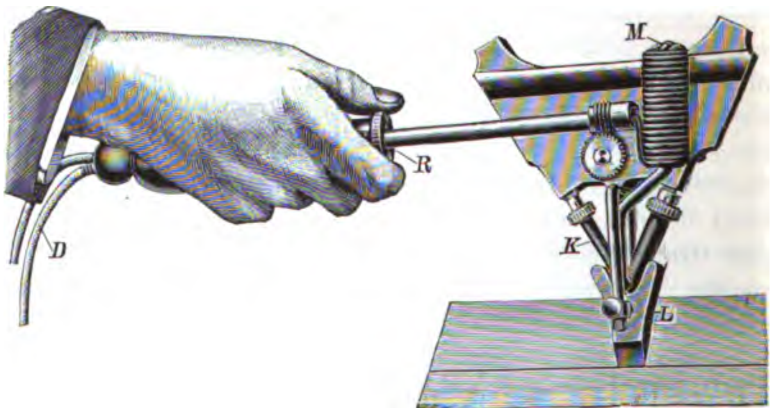


Fig. 93.

schalten, da sie nur etwa 40—50 Volt E. M. K. gebrauchen), und dass man von dem Lichtbogen und seiner Wirkung viel unabhängiger ist wie bei Benardos, Slavianoff und Legrange-Hoho. Unter allen, den Lichtbogen benutzenden Apparaten und Verfahren sind

die Zerener'schen ohne Zweifel der ausgedehntesten Anwendung fähig und stehen in Bezug auf bequeme Handhabung, Einfachheit der Ausführung und Unabhängigkeit von speziellen Stromquellen unübertroffen da.

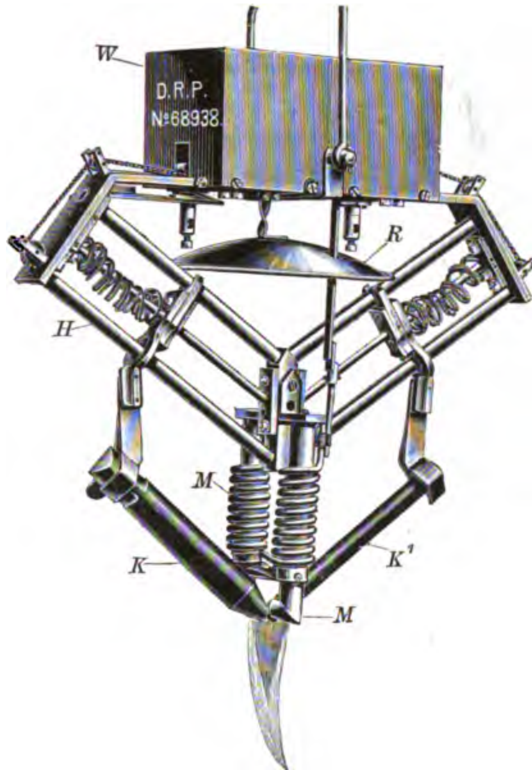


Fig. 94.

Indem Dunn (Engl. P. Nr. 19423 von 1894) innerhalb passend angebrachter Hohlräume (Rohre u. dgl.) in Retorten oder anderen Behältern für flüssige und feste Brennstoffe zwischen Kohlestäben Lichtbogen überspringen lässt, will er durch die so erzeugte Wärme und bei flüssigen Brennstoffen auch durch die elektrolytische Wirkung des Lichtbogens eine Vergasung herbeiführen.

Ganz abgesehen von besonderen Zwecken werden für Arbeiten mit dem Lichtbogen folgende Mittheilungen noch von Interesse sein.

Ueber die Temperatur des elektrischen Lichtbogens theilte Violle in der Sitzung der französischen Akademie vom 3. Dezember 1894 mit, dass er auf Grund seiner mit Strömen von 1000 bis 1200 Ampères angestellten Versuche die Beobachtung Moissans, dass die Temperatur des Bogens mit der Intensität des Stromes steigt, bestätigt gefunden habe. Die Temperatur des positiven Kohlenpols bleibt in Folge der an ihm stattfindenden Verdampfung der Kohle auch bei den verschiedensten Stromstärken stets gleich (3600°), wie auf photographischem Wege festgestellt wurde. Bei gleichzeitiger Untersuchung der Spektren des positiven Poles und des Lichtbogens zeigt sich, dass in ihnen die Helligkeitsintensitäten verschieden vertheilt sind. Von dem kontinuirlichen Polspektrum heben sich zahlreiche helle Linien des Bogenspektrums ab, deren Glanz beständig wechselt;

manche im Polspektrum nur sehr schwach erkennbare Linien erglänzen zuweilen durch das ganze Spektrum hindurch, und zwar in um so grösserem Glanze, je stärker der Strom ist. Führt man in den zwischen Kohlenpolen überschlagenden Lichtbogen ein dünnes Kohlenstäbchen ein, so höhlt sich dieses Stäbchen an seiner positiven Seite aus und wächst an der negativen Seite, wobei sein Glanz an seinem positiven Ende ebenso stark ist wie der des positiven Pols; die Abnutzung des Stäbchens verläuft um so rascher, je intensiver der Strom ist. Bringt man dasselbe Stäbchen in den zwischen Metallpolen übergehenden Bogen, so zeigt sich die gleiche Erscheinung, die Abnutzung erfolgt aber je nach der Natur der betr. Metalle verschieden rasch, so z. B. langsam beim Kupfer, rasch beim Zink. Im letzteren Falle muss der das weissglühende Kohlenstäbchen umgebende, aus Zinktheilchen bestehende Lichtbogen eine höhere Temperatur als 930° (Siedepunkt des Zinks) besitzen.

Die Chicagoer Versicherungsgesellschaften haben Messungen der Länge eines 500 Volt-Lichtbogens angestellt, die jedenfalls auch bei elektrischen Schmelz- und sonstigen Erhitzungsarbeiten Beachtung verdienen.

Stromstärke in Ampère	Höchste Entfernung der Pole beim Ueberspringen	Geringste Entfernung der Pole, bei welcher beim Oeffnen des Stromkreises kein Lichtbogen entstand	Länge des dauernden Lichtbogens
10	6 mm	6 mm	25 mm
20	12 „	18 „	51 „
30	30 „	51 „	68 „
40	51 „	57 „	81 „
50	57 „	64 „	90 „
60	77 „	82 „	94 „
70	77 „	86 „	102 „
80	86 „	91 „	104 „
90	90 „	97 „	112 „
100	96 „	102 „	114 „

Die nachfolgende Patentliste enthält ausser den hier erwähnten noch einige bekannte und einige weniger beachtenswerthe Angaben über Erhitzungsverfahren.

Deutsche Patente.

Girard & Street Nr. 81479.
Urbanitzki & Fellner Nr. 82164.
Thompson Electric Welding Co. Nr. 82192.
Platt Nr. 82690.
Peuchen & Clark Nr. 83526.
Platt & Goldthorp Nr. 84088.
Girard & Street Nr. 85335.

Englische Patente.

Coffin Nr. 21323 von 1894.
Coffin Nr. 22965 von 1894.
Platt Nr. 10490 von 1894.
Acheson Nr. 12221 von 1894.
Urbanitzky Nr. 7265 von 1895.
Girard & Street Nr. 15632 von 1894.
Parkinson & Gatwood Nr. 14536 von 1894.
Stotz & Schindler-Jenney Nr. 17130 von 1894.
Schindler-Jenney & Stotz Nr. 9919 von 1895.
Holland Nr. 22043 von 1894.
Thwaite & Allen Nr. 21879 von 1894.
Zerener Nr. 20170 von 1894.

Amerikanische Patente.

Burton & Angell Nr. 537004, 537006, 537007, 537008, 537009, 537011, 537013, 537402, 537404, 537405, 537005, 537012.
Lemp Nr. 534802.
Delany Nr. 535321.
Coffin Nr. 537276.
O'Neil Nr. 538271.
Chaplet Nr. 550866.
Vincent Nr. 551014.
Vincent & Hewes Nr. 552341.

Metalloide.[1]

Wasserstoff.

Die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff als selbständiger Betriebszweig wird mit der zunehmenden Entwicklung der elektrolytischen Alkaliindustrie immer bedeutungsloser, wenn auch, wie wir schon im ersten Bande unseres Jahrbuchs berichteten, einige recht brauchbare Wasser-Elektrolysirapparate vorgeschlagen worden sind. Herr Ad. Grohmann, Leopoldshall, theilt uns mit, dass die Vereinigten Chemischen Fabriken in Leopoldshall schon seit mehreren Jahren den bei ihren Fabrikationen als Nebenprodukt erhaltenen elektrolytischen Wasserstoff auffangen und in Stahlflaschen, bis auf 200 Atmosphären komprimirt, in den Handel bringen. Dieser Wasserstoff ist wegen seiner Reinheit ganz besonders zum Bleilöthen und zum Platinschmelzen zu empfehlen. Bekanntlich enthält der aus Zink und Schwefelsäure hergestellte Wasserstoff meist Arsenwasserstoff, der sowohl als solcher, wie auch in seinen Verbrennungsprodukten von Nachtheil für die Gesundheit der Bleilöther ist. Zum

1) Chlor ist unter Alkali und Chlor berücksichtigt.

Platinschmelzen bedurfte der auf letzterem Wege hergestellte Wasserstoff stets einer Reinigung. Alle diese Uebelstände fallen beim Gebrauche von elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff fort.

Die Handhabung der mit Druckreduzirventil versehenen Stahlflaschen ist eine ausserordentlich einfache; dieselben sind leicht transportabel, stets, so lange die Füllung reicht, sofort und ohne Gasverlust gebrauchsfähig; daher ist diese Art des Bleilöthens ausser zu grösseren Arbeiten insbesondere auch für kleine Reparaturen, wie solche häufig bei Akkumulatorenbatterien oder in Schwefelsäurefabriken, manchmal an sehr schwer zu erreichenden Stellen, vorkommen, sehr geeignet.

Jeder, der die gebräuchlichen Wasserstoffapparate zu Löthzwecken verwendet, kennt die Kosten und die Unbequemlichkeit, welche die Füllung, Instandhaltung und Reinigung dieser Apparate verursacht. Wie häufig ist es nothwendig, wegen einer minimalen Reparatur den ganzen Apparat zu füllen und nach seiner Verwendung wieder zu entleeren. Bei der Benutzung von komprimirtem Wasserstoff tritt an Stelle dieser unangenehmen Arbeiten ein Auf- und Zudrehen des Ventiles, und da der Wasserstoff jahrelang ohne Druckverminderung aufbewahrt werden kann und der Preis desselben niedriger ist als des mittels Zink und Schwefelsäure hergestellten, so empfiehlt sich das Löthen mit komprimirtem Wasserstoff auch der grösseren Billigkeit halber.

Die Stahlflaschen werden in verschiedenen Grössen bis zu einem Inhalte von 134 Litern, der bei einem Füllungsdrucke von 125 Atmosphären einer Füllung von 16,75 cbm Wasserstoff entspricht, hergestellt. Diese Flaschen wiegen 160—170 kg und sind daher weniger zu empfehlen als solche von ca. 35 Liter Inhalt und 150 Atmosphären Füllungsdruck, entsprechend einer Füllung von 5,25 cbm. Diese Flaschen wiegen nur etwas über 50 kg, sind daher leicht transportabel und genügen für eine mehrtägige dauernde Lötharbeit.

Kleinere Flaschen von ca. 1 cbm Füllung sind weniger für dauernde Arbeit als für kleine Reparaturen geeignet.

Es wurde schon in Patentschriften früherer Jahre darauf aufmerksam gemacht, den bei der Alkali-Salz-Elektrolyse auftretenden Wasserstoff für Gasmotoren zu verwenden, um so einen Theil der aufgewandten Kraft wieder zu gewinnen. Garuti will sowohl für Knallgasgebläse, Drummond-Lichter und ganz besonders für Gasmotoren Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse herstellen, um so für manche Zwecke ein bequemeres Energie-Transportmittel zu haben. Ob schon geeignete Gasmotoren für Wasserstoff konstruirt

sind, ist noch nicht bekannt geworden. Garuti's Wasser-Elektrolysir-Apparat (U. S. A. P. Nr. 534295 vom 19. Febr. 1895) ist in Fig. 95—101 dargestellt.

Ein mit Blei *a* ausgelegter, auf Isolatoren *M* aufgestellter Holzbottich *A* enthält den durch Diaphragmen *n* unten in Zellen *E* zerlegten Glockenzellenkasten A^1. Diese Zellen enthalten abwechselnd Anoden *c* und Kathoden *b*. Durch Oeffnungen *F* in den oberen Zellenwänden entweichen die an den Elektrolyten heraustretenden

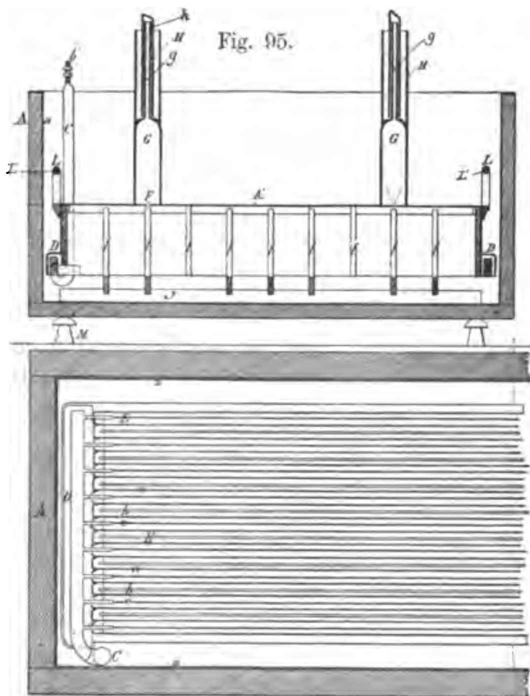


Fig. 95.

Fig. 96.

Gase in Kammern *G*. Es sind natürlich Sauerstoffkammern, in welche die Anodenzellen münden, und Wasserstoffkammern, in welche die Kathodenzellen münden, vorgesehen. Die von diesen Kammern ausgehenden Gasableitungsrohre *g* sind zu ihrer Isolation in Glas- und Porzellanrohre *h* eingefügt und durch diese an die Hauptleitungen angeschlossen. Die Rohre *h* wieder sind zum Zwecke ihrer Abdichtung mit einer Muffe *H* umgeben, in welcher eine Flüssigkeit gehalten wird.

Die Leitungen *B* und *C* werden zunächst in Kammern *D* eingeführt. Von hier aus ist dann durch die Zweigleitungen *O* Ver-

bindung mit den zu den entsprechenden Leitungen gehörenden Elektroden hergestellt. Die Zuleitungen sind, soweit sie in den Zersetzungszellen liegen, mit einer Isolirschicht b^1 bedeckt. Mit Hülfe der Kupferkontakte b^2 werden sie an die Hauptleitung angeschlossen. Gase, welche sich auf den unteren Theilen der Leitungen sammeln, treten von den Kammern D aus in diejenigen Kammern über, welche dasselbe Gas enthalten. Von den Diaphragmen sind die Elektroden

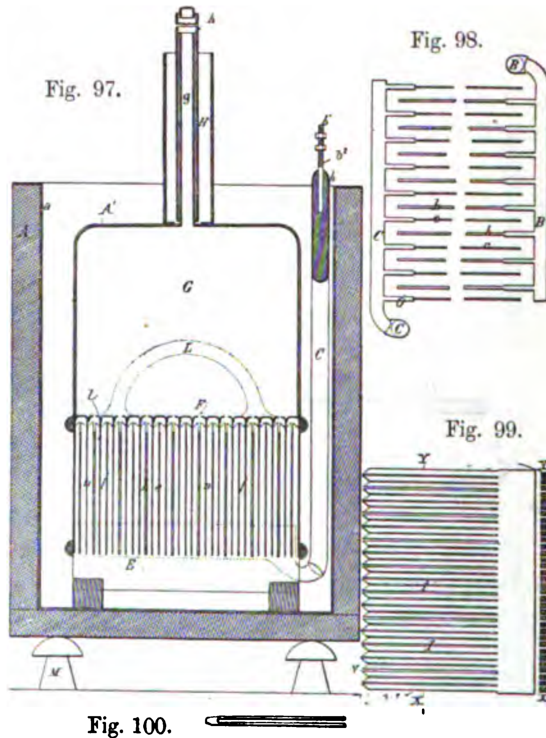


Fig. 100.

Fig. 101.

durch Holzkämme I isolirt. Man befestigt solche Kämme an Längsbalken.

Die Elektroden befinden sich in einiger Entfernung vom Boden des Gefässes, damit etwa entstehende Niederschläge sich unterhalb der ersteren absetzen können. Um zu verhüten, dass die Elektroden an die obere Zellwand anstossen, hat man auf jede derselben an den Enden eine Holzgabel l aufgehängt.

Mit Hülfe der aus Blei mit Eisenkern L^1 hergestellten Griffe L kann der Kasten A^1 leicht aus dem Bottich A herausgehoben werden.

Als Elektrolyt dient entweder reines mit etwa 12 % 60grädiger Schwefelsäure angesäuertes Wasser, oder eine etwa 15prozentige Aetznatronlösung. In dem ersten Falle bestehen die Elektroden und übrigen Apparattheile, für welche das Material noch nicht bezeichnet worden ist, aus Blei, in dem anderen Falle aus Eisen. (In ätznatronhaltigen Lösungen können die Isolationskämme und -Gabeln übrigens nicht aus Holz bestehen. Verf.) Durch Verkürzung der Zellen bis auf einige Centimeter von oben ab gerechnet, würde der Widerstand der Elektrolyten, trotzdem dann die Elektrodenentfernung vergrössert werden muss, wesentlich verringert. Bei der in den Skizzen dargestellten Zellenform soll mit einer Stromdichte von 200 Ampère, bei verkürzten Zellenwänden mit einer Stromdichte von 100 Ampère per qm gearbeitet werden.

Sauerstoff, Ozon.

Yarnold's Ozonapparat (Engl. P. Nr. 2488 von 1894) besitzt folgende Einrichtung: In einem Kasten mit hölzernem Boden und Deckel *a* und gläsernen Seitenwänden *b* ist ein System von Glas-

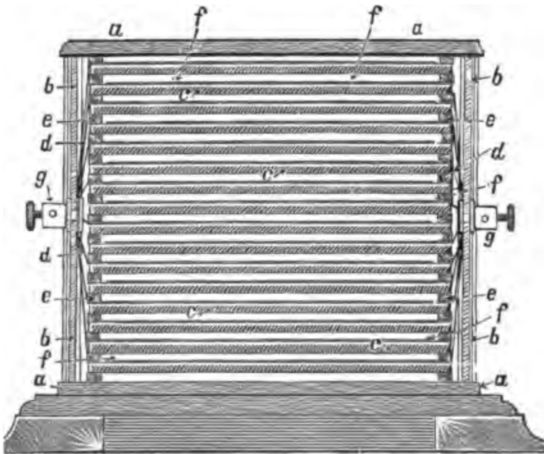


Fig. 102.

platten *c* angeordnet. Jede der letzteren hat auf einer Seite einen Blattgold-Belag *d*. Durch Glasstreifen *e*, welche an den Längsseiten des Kastens zwischen die Platten *c* gelegt sind, werden Lufträume *f* zwischen letzteren geschaffen. Die Blattgold-Beläge sind abwechselnd mit dem einen oder anderen Pole der Stromquelle verbunden. Während des Stromdurchganges wird in horizontaler Richtung Sauerstoff durch den Apparat geleitet. Yarnold empfiehlt Wechselströme (125 Wechsel) von 50 Volt.

Ozon herzustellen, ohne die Entladungsflächen durch Glas oder andere Dielektrika von einander zu trennen, und trotzdem die Bildung von Funken oder Lichtbogen zu vermeiden, ist der Zweck einer Apparatkonstruktion von Schneller und Wisse (Engl. P. Nr. 5656 von 1894). Als Entladungspole werden gelochte Metallplatten oder Drahtkörper aus parallelen oder verflochtenen Drähten benutzt.

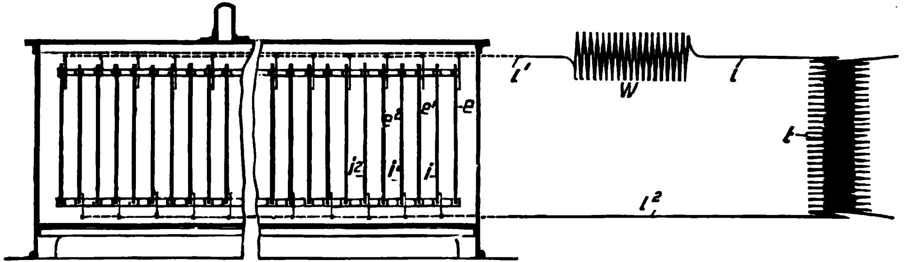


Fig. 103.

Eine der Apparatformen ist in Fig. 103 dargestellt. Von einem Pole des Stromumformers *t* führt ein Leiter *l* zu einem Widerstande *w* von etwa 1,5 Megohm, welcher bei einer Spannung von 15000 Volt nur 0,01 Ampère durchlässt, also mit dem Widerstande der Luft-

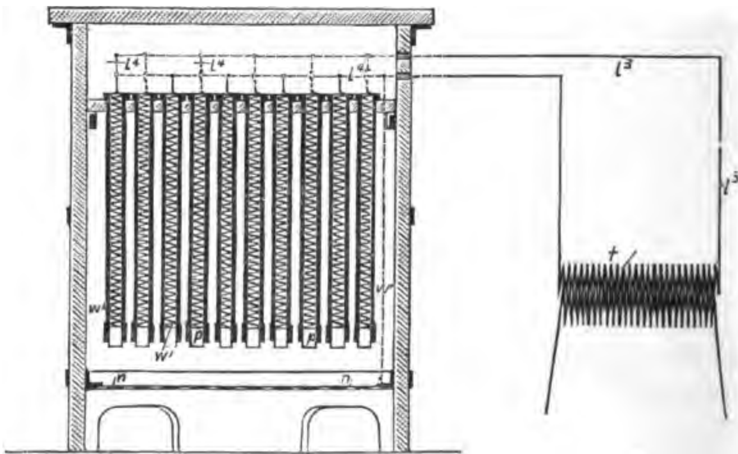


Fig. 104.

schicht zwischen den Entladern nur so geringe Strommengen durch den Apparat leitet, dass ein dauernder Lichtbogen gar nicht entstehen kann.

Von dem Widerstande *w* ist durch die Leiter l^1 mit den aus durchlochten Metallplatten hergestellten Entladeplatten e, e^1, e^2 ... Verbindung hergestellt, während die gegenüberstehenden Platten *i*,

i_1, i_2 ... durch die Leitung l^2 mit dem andern Pole des Umformers verbunden sind.

In dem eben beschriebenen Falle war ein einziger Widerstand für sämmtliche Platten vorgesehen; Fig. 104 und 105 zeigen einen Apparat mit je einem Widerstande für jeden Pol. Die Leitung l^3 führt von dem Umformer unter Vermittlung der Drähte l^4 zu den in Glasröhren angebrachten Widerständen W_1, an deren Enden sich Pflöcke *p* aus leitendem Materiale befinden. Den letzteren steht eine durchlochte Platte oder ein Drahtgeflecht *n* gegenüber, durch dessen Oeffnungen Luft in den Apparat eingeführt wird. Sowohl dieser Metallkörper wie ein Theil der Pflöcke *p* ist mit dem anderen Pole des Umformers verbunden.

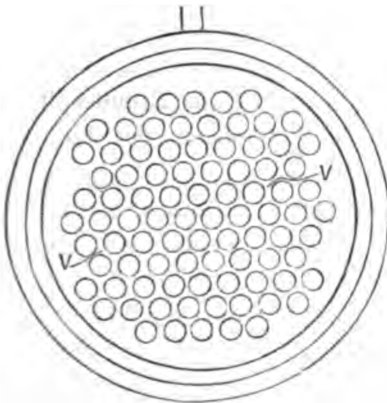


Fig. 105.

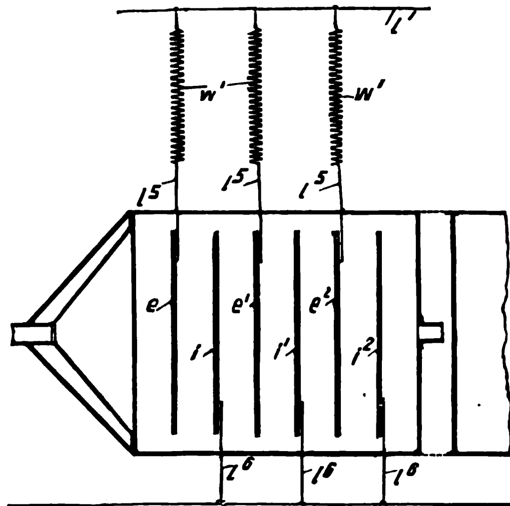


Fig. 106.

Eine dritte Skizze (Fig. 106), die nach dem eben Gesagten kaum mehr einer Erklärung bedarf, zeigt wieder einen nur aus Platten zusammengesetzten Apparat mit Einzelwiderständen. In allen Fällen wird durch die Gehäuse, in denen die verschiedenen Entlade-Systeme angeordnet sind, Luft bezw. Sauerstoff geleitet.

Tindall (D. R. P. Nr. 83298 vom 30. November 1894) behauptet, dass es mit den bisher bekannten Verfahren und Apparaten noch nicht gelungen sei, bei gleichem Energieaufwande die Quantität des zu erzeugenden Produktes mit einer verlangten höheren Konzentration in Einklang zu bringen. Er hat nun festgestellt, dass die zu erreichende Konzentration abhängig ist erstens von der Dauer, der die Gase den Entladungen ausgesetzt sind, zweitens von der Inten-

sität der Durchladungen selbst, drittens von dem Wege, den die Gase in einem Felde von bestimmter Intensität zurücklegen, und viertens von der Temperatur, unter der die Entladungen stattfinden. Es soll daher die Temperaturerniedrigung möglichst oft vorgenommen werden, wenn es darauf ankommt, ein hochkonzentrirtes Produkt zu erzeugen, und zwar mit Rücksicht darauf, dass die im ersten Durchladungsapparate den Gasen mitgetheilte Temperatur erniedrigt werden muss, bevor die Gase in den zweiten oder weiteren Durchladungsapparat gelangen. Es versteht sich hierbei von selbst, dass die Weglänge, die die Gase in den Durchladungsfeldern zurücklegen, nicht zu gross gewählt wird.

Es werden also die im ersten Apparat den Durchladungen ausgesetzten und hierbei erwärmten Gase, wobei eine gewisse Konzentration erreicht wird, wieder abgekühlt werden, bevor sie in den zweiten Apparat gelangen. In diesem erhöht sich die Konzentration, vorausgesetzt, dass die individuellen Eigenschaften des zweiten Apparates zweckentsprechend sind. Nach dem zweiten Apparate wird wiederum gekühlt, bevor die Produkte in den folgenden und weiteren Apparat gelangen. Dieses Verfahren ist wohl zu unterscheiden von dem der Kühlung der Pole in den einzelnen Apparaten selbst, denn diese Polkühlung hat sich in manchen Gasdurchladungsapparaten, vor allem in denen mit dielektrischen Zwischenschichten, als nothwendig erwiesen, weil die dielektrischen Schichten bei grösserer Erwärmung entweder von selbst springen oder von dem hochgespannten Strome zerstört werden, da ihre dielektrischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur sich stark vermindern. In äusserst verschwindendem Masse findet zwar bei den Apparaten mit Polkühlung auch Kühlung der durch den Apparat streichenden Gase statt, aber dieses ist nicht der Zweck der Polkühlung.

Bei jedem elektrischen Gasdurchladungsprozess setzt sich die Energie der Durchladungen nicht ausschliesslich in die der Wärmetönung des neu zu bildenden Produktes entsprechende Wärme um, sondern bei den Durchladungsprozessen tritt neben der in den neuen Produkten gebundenen Wärme auch freie Wärme auf und letztere zwar umsomehr, je höher die Temperatur in der Durchladungszone selbst steigt. Bei gewissen Temperaturen tritt überhaupt keine Erhöhung der Konzentration mehr ein, in diesem Falle setzt sich alle Energie der Durchladungen in freie Wärme um. Die freie auftretende Wärme theilt sich sowohl den durchstreichenden Gasen, als auch den Entladungspolen mit; wenn letztere nun auch noch dielektrische Zwischenschichten sind, wird ihre Temperatur auch noch ausserdem

durch den in ihnen auftretenden Spannungs- bezw. Energieverlust bedingt. Bei Kühlung der Pole allein wird also bloss die auf die Pole übertragene oder in diesen selbst auftretende Wärme zu vernichten gesucht.

In dem vorliegenden Verfahren soll jedoch die den Gasen bezw. den auftretenden Produkten mitgetheilte Wärme vernichtet werden, bevor in der folgenden Durchladungszone eine weitere Erhöhung der Konzentration eintritt.

Bei Durchladungsapparaten ohne dielektrische Zwischenschicht hat sich eine Polkühlung überhaupt nicht erforderlich gemacht, da bei diesen Apparaten wohl eine Zerstörung durch etwaige Wärmeabgabe aus der Durchladungszone, aber keine Zerstörung in Folge Durchschlagens des Stromes eintreten kann.

Um den zur Ausübung des Verfahrens dienenden Apparat kompakt zu gestalten, sind die Kühlabtheilungen zwischen je zwei Apparaten direkt mit den angrenzenden Durchladungsabtheilungen verbunden.

In den Fig. 107—111 sind mit *p* die Entladungskammern, mit *e* die Kühlräume bezeichnet. Die Röhren *s* sind Flüssigkeitswiderstände nach Patent Nr. 83299.

Nach dieser Patentschrift schlägt der Erfinder vor, als spezifische Widerstände hohe Flüssigkeitssäulen anzuwenden und dieselben zwischen dem einen Pol des Ozonisirapparates und dem Transformator für die hochgespannten Ströme einzuschalten. Die Wahl der Höhe der Flüssigkeitssäule wird abhängig sein von dem spezifischen Widerstande der Flüssigkeit selbst und ferner abhängig von dem zwischen Transformator und Pole anzuordnenden Widerstande, der seinerseits zwecks Vermeidung der Funkenbildung oder Erzeugung eines mehr oder weniger intensiven Durchladungsfeldes wiederum abhängig ist von der Entfernung der Pole und der anzuwendenden hohen Spannung. Neben der Höhe der Flüssigkeitssäule kann man natürlich auch den Querschnitt allen diesen Beeinflussungsfaktoren und auch der den Widerstand und das zugehörige Entladungsfeld durchfliessenden Stromstärke anpassen. Um den Querschnitt zu reguliren, kann man natürlich auch mehr als eine dieser dann parallel geschalteten Flüssigkeitssäulen anordnen oder, um die Höhe der Flüssigkeitssäule zu reguliren, mehr als eine dieser dann hintereinander folgenden Flüssigkeitssäulen in einer zweiten oder weiteren Glasröhre anwenden.

Diese Flüssigkeitswiderstände haben noch den Vortheil vor den festen oder gasförmigen Widerständen ausser ihrer Konstanz voraus, dass bei denselben eine Funkenbildung dadurch unmöglich ist, dass

in diesem Falle sofort eine Gasbildung (Vergasung der Flüssigkeit) auftritt, welche eine Unterbrechung des Stromes herbeiführt.

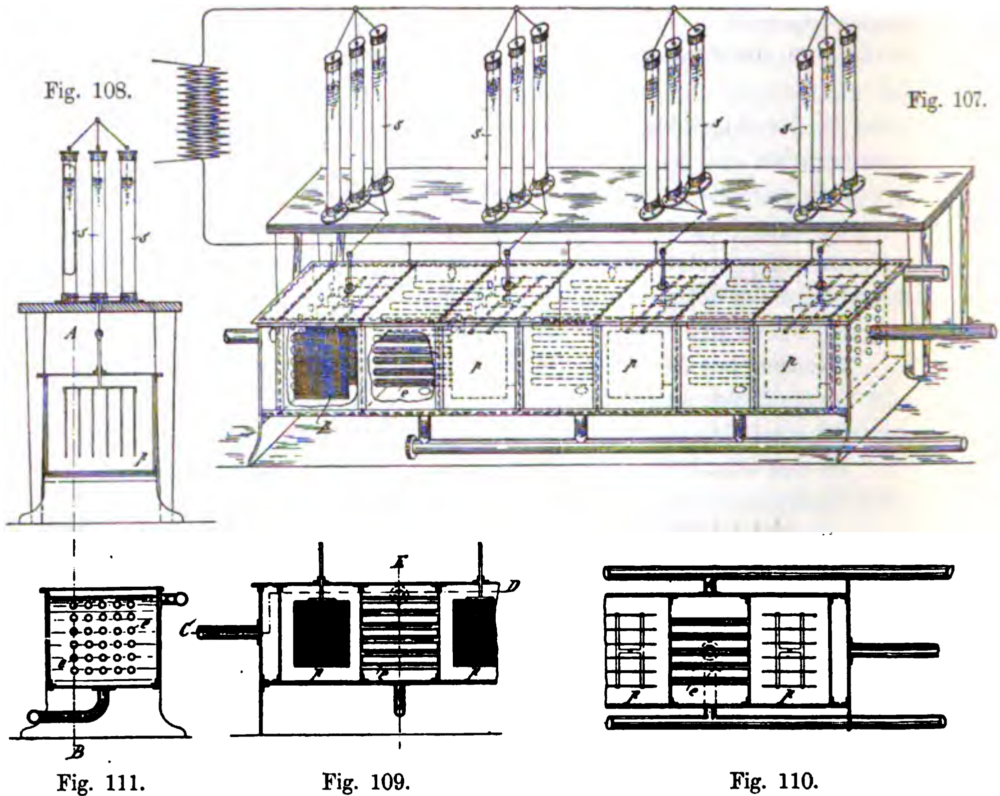


Fig. 108. Fig. 107.

Fig. 111. Fig. 109. Fig. 110.

Otto's Ozonapparat (Engl. P. Nr. 748 von 1895) enthält die Entladungselektroden in einem rechteckigen, mit einem schützenden Lack ausgestrichenen Kasten *A* aus Holz oder anderem geeigneten Materiale. Der Kasten ruht auf Glasfüssen *S* oder anderen Isolatoren. Die in dem Kasten parallel angeordneten Elemente E_1 bis E_{11} bestehen aus je zwei Glasplatten *a*, von denen jede mit fünf Löchern t_1 bis t_5 versehen, während zwischen dieselben eine Platte *b* aus Aluminium oder anderem leitenden Materiale eingelegt ist.

Die Löcher t_1 bis t_5 sind abwechselnd am oberen und unteren Ende der einzelnen Elemente angeordnet. In den Platten der beiden äussersten Elemente ist nur eine Oeffnung vorgesehen, und zwar O^1 zum Eintritt, O^2 zum Austritt des Gases.

Zwischen diese Elemente, und zwar in der Nähe der Plattenränder, sind Asbestplatten *M* eingelegt, um dieselben etwa 1 mm von

einander entfernt zu halten und den Austritt von der Luft bezw. Sauerstoff aus den Zwischenräumen zu verhüten.

Die äussersten Glasplatten a^1 sind breiter und länger als die anderen; es werden dadurch gewissermassen Flansche gebildet, zwischen welche man Dichtungsmaterial v eingiesst oder einknetet.

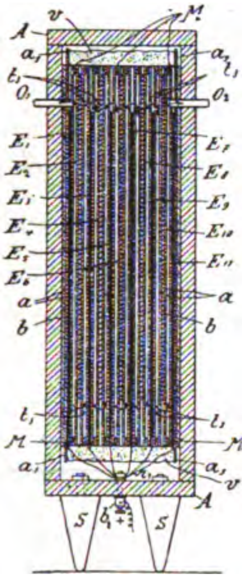


Fig. 112.

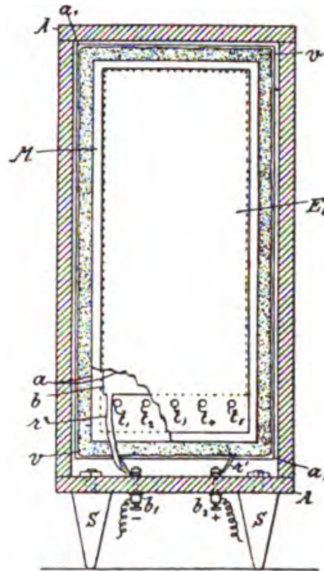


Fig. 113.

Man verbindet nun die Elektroden E_2, E_4 bis E_{10} durch schmale Metallstreifen r^2 mit der Klemme b^1, die Elektroden E_1, E_3 bis E_{11} durch die Streifen r^1 mit der Klemme b^2. Die Klemmen b^1 und b^2 wieder werden mit den Polen eines Rühmkorff oder eines Hochspannungsumformers verbunden.

Während der Entladungen geht ein Luftstrom zickzackförmig durch den Apparat.

Phosphor.

Bekanntlich empfahl schon Wöhler zur Phosphorgewinnung eine Mischung von Calciumphosphat, Sand und Kohle, deren Verwendung an der geringen Haltbarkeit der Retorten gegenüber dem geschmolzenen, aus Calciumsilikat bestehenden Rückstande scheiterte. Heute, da man die erforderliche Reduktions- und Schmelzwärme innerhalb der Beschickung erzeugt, ist das Gefässmaterial kein Hinderniss mehr. Dass man thatsächlich auf diesem Wege Erfolge erzielt

hat, beweist der kürzlich erfolgte Ankauf der elektrisch arbeitenden englischen Fabrik (Readman) durch die alte englische Firma Albright & Wilson.

Antimon.

Dem Wiener Hause der Firma Siemens & Halske ist die elektrolytische Fällung des Antimons aus Sulfantimoniitlösungen in Form dünner, etwa 2 mm starker, sehr dichter Platten gelungen. An der Elektrolytseite zeigen dieselben die bekannte, aber mässige Streifen- und Knollenbildung, während die Rückseite glatt, stellenweise silberweis und metallisch glänzend erscheint. Der Bruch ist krystallinisch und silberweiss. Die Platten sind schwach gebogen und besitzen eine grosse Sprödigkeit, so dass sie sich leicht zerbrechen und pulverisiren lassen.

Wie die nachstehenden Analysen zeigen, besitzt das Antimon einen hohen Grad von Reinheit, so dass es für die meisten Zwecke ohne weitere Raffinationsprozesse direkt brauchbar sein wird:

	Elektrolytantimon nicht umgeschmolzen	Regulus aus Elektrolytantimon	Regulus aus raffinirtem Schachtofenantimon
As	—	—	Spur
S	0,288 %	0,0001 %	0,1000 %
Fe	0,008 %	0,0046 %	0,0100 %
Pb + Cu	Spur	0,0084 %	0,0303 %
Na	0,014 %	—	—
Sb	99,690 %	99,9869 %	99,8587 %

Bisher war es üblich, das Antimon in Regulusform in den Handel zu bringen; es bildete viereckige oder runde Kuchen von etwa 10 cm Dicke, die auf einer Seite die Fabrikmarke trugen, auf der andern (beim Giessen oberen) Seite den bekannten „Stern“ zeigen musste. Der „Stern“, ein aus der Metalloberfläche beim Erstarren in Folge von Schwindung hervortretendes, Farrenkraut ähnlich verästeltes Krystallgerippe bildete für den Händler und den Konsumenten das Merkmal der Reinheit.

Mit Rücksicht auf die Reinheit des Elektrolytantimons und auf die für Legirungszwecke sehr gut geeignete Form desselben unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Produkt keines weiteren Raffinationsschmelzens bedarf. Händler und Konsumenten werden also über kurz oder lang mit der neuen Handelsmarke „Elektrolytantimon“ zu rechnen haben, da dieses in seiner Urform selbstverständlich billiger abgegeben werden kann, als wenn es erst zu einem „Stern-

Regulus" zusammengeschmolzen werden muss. Es wird sich besonders auch deswegen leicht Eingang verschaffen, da man in dem eigen-



Fig. 114.

artigen Aeussern des elektrolytisch erhaltenen Produktes ein mindestens ebenso sicheres Wahrzeichen für seinen Ursprung und seine Reinheit besitzt, wie es der Stern für das raffinirte Antimon bildet.



Fig. 115.

Um unsern Leserkreis zeitig mit den charakteristischen Merkmalen dieses neuen Erzeugnisses der elektrochemischen Technik bekannt zu machen, bringen wir in den nebenstehenden Abbildungen eine photographische Darstellung der Elektrolytseite der uns zur Verfügung gestellten Probestücke.

Kohlenstoff.

J. Violle (Compt. rend. 1895, Bd. 120, 868) bestimmte die spezifische Wärme des Kohlensstoffs durch Erhitzen von Graphit im elektrischen Ofen. Die Temperaturmessung geschah entweder kalorimetrisch mittels eines Platin- oder Iridiumstückes oder optisch aus der Intensität des vom Graphit ausgestrahlten Lichtes. Nach Anbringung der nöthigen Korrekturen ergab sich, dass unterhalb 1000° die mittlere spezifische Wärme des Kohlenstoffs in linearem Verhältnisse mit der Temperatur wächst nach der Formel:

$$C_0^t = 0{,}355 + 0{,}00006 \cdot t.$$

Die von einem Gramm festen Graphits von seiner Verflüchtigungstemperatur bis zu 0° abgegebene Wärmemenge beträgt 2050 Calorieen. Die Verflüchtigungstemperatur des Kohlenstoffs liegt bei 3600°.

Ueber die künstliche Darstellung von Diamanten hat Moissan keine weiteren Veröffentlichungen folgen lassen. Unsere im vorigjährigen Berichte geäusserten Voraussetzungen waren also wohl zutreffend. Inzwischen ist in Deutschland eine diesen Gegenstand betreffende Patentanmeldung erfolgt, deren Veröffentlichung abgewartet werden muss.

Silicium.

Die Reduzirbarkeit des Siliciumdioxydes durch elektrisch erhitzten Kohlenstoff wurde bekanntlich schon im Jahre 1891 durch Borchers in dessen Elektrometallurgie (I. Aufl. S. 63) nachgewiesen. Dasselbe Verfahren ist von Acheson zur Carborund-Fabrikation ausgebeutet. Moissan fügt nun noch folgende Beobachtungen hinzu (Comptes rendus 1895, Bd. 120): Kieselsäure, im elektrischen Ofen mittels einet Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt, verflüchtigt sich als dichter Rauch, der sich zu sehr leichten, lange in der Luft schwebend bleibenden Partikelchen verdichtet. Lässt man den Strom nur so lange geschlossen, dass die Kieselsäure nicht vollständig verdampft, so findet man nach dem Erkalten die Schmelze in ihrem unteren Theile mit Krystallen von Silicium durchsetzt; ein Theil der Kieselsäure ist also durch die Kohle zu Silicium reduziert worden. Leichter lässt sich dies erreichen, wenn man ein Gemenge von gepulvertem Bergkrystall mit Kohlepulver in einem unten geschlossenen Kohlecylinder der Hitze des elektrischen Ofens aussetzt. Nach dem Erkalten ist die Oeffnung des Cylinders mit flockiger Kieselsäure erfüllt, weiter unten befinden sich schöne, fast farblose Krystalle von Siliciumcarbid, und endlich folgt ein von erstarrten Tröpfchen durchsetzter Ring von schwarzen, glänzenden Krystallen von Silicium; die letzteren werden nur von einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure, sowie von Fluorgas (von letzterem auch in der Kälte unter Feuererscheinung) angegriffen. Das so erhaltene Silicium enthält stets noch Siliciumcarbid beigemengt.

Wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, entgeht also ein Theil des durch Reduktion der Kieselsäure entstehenden Siliciums der weiteren Einwirkung der Kohle, bezw. der Ueberführung in Siliciumcarbid. Das Verfahren liesse sich durch Abkühlung des Siliciumdampfes im Augenblicke seiner Entstehung vielleicht zur Bereitung von Silicium brauchbar machen.

Titan.

H. Moissan stellte Versuche an zur Darstellung des Titans durch Reduktion der Titansäure mit Hilfe des elektrischen Ofens (Comptes rendus 120, 290). Wenn man Titansäure oder ein inniges Gemenge derselben mit Kohle bei Luftzutritt der Hitze des elektrischen Lichtbogens aussetzt, so entstehen je nach der Intensität des benutzten Stromes verschiedene Substanzen, und zwar bei einem Strome von 100 Ampère und 50 Volt ein noch näher zu untersuchendes, geschmolzenes, krystallisirendes, indigoblaues Oxyd, bei einem Strome von 300 bis 350 Ampère und 70 Volt dagegen das schon von Friedel und Guérin dargestellte Nitrid, $Ti_2 N_2$, als bronzefarbene, geschmolzene, äusserst harte, schwer zerreibliche Masse vom spezifischen Gewicht 5,18, die Rubin und Diamant ritzt. Um das Titan selbst zu erhalten, muss die Hitze bzw. Stromintensität bis über die Zersetzungstemperatur des Nitrids gesteigert werden, was durch einen Strom von 1000 Ampère und 60 Volt erzielt wird. Zweckmäfsig wendet man die künstlich erhaltene Titansäure an, da Rutil (von Limoges) ein weniger reines Produkt liefert. Das möglichst innige, sorgfältig getrocknete Gemenge von Titansäure und Kohle wird in Quantitäten von 300 bis 400 g in einem cylindrischen Kohlentiegel von ca 8 cm Durchmesser festgestampft, mitten in den elektrischen Ofen gebracht und der Strom von obiger Intensität geschlossen. Nach 10 bis 12 Minuten unterbricht man und lässt erkalten. Beim Oeffnen des Ofens findet man den Tiegelinhalt einige Centimeter tief geschmolzen; die Schmelze ist mit einer gelblichen Schicht von geschmolzener Titansäure umgeben. Bei Anwendung eines Stromes von 2200 Ampère und 60 Volt ist die Ausbeute an Titan grösser; etwa 200 g, aber auch dann ist der Tiegelinhalt nicht vollständig geschmolzen. Unter der Titanschmelze liegt eine mehr oder weniger krystallinische Schicht des gelben Nitrids, darunter eine Schicht des blauen Oxyds, deren Vorhandensein einen Beweis für den bedeutenden Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche und dem unteren Theile des Tiegels während des Stromschlusses bildet. Das so erhaltene Titan enthält ausser etwas Stickstoff und Silicium stets noch Kohlenstoff, und zwar von dem letzteren um so mehr, je länger der Strom geschlossen war. Setzt man es nun mit Titansäure gemengt noch einmal während möglichst kurzer Zeit einem Strome von gleicher Intensität aus, so erhält man es frei von Stickstoff und Silicium mit einem Gehalte von nur mehr 2 % Kohlenstoff. Eine grössere Reinheit liess sich bisher nicht erzielen. — Die Eigenschaften des auf diese Weise dargestellten Titans weichen wesentlich

von denen der nach den bisherigen Methoden durch Reduktion mittels der Alkalimetalle erhaltenen Titanpräparate ab, welche letzteren alle sehr stark verunreinigt gewesen sein müssen. Es bildet eine geschmolzene Masse von glänzend weissem Bruch und dem spezifischen Gewicht 4,87, welche sehr hart ist, Bergkrystalle und Stahl leicht ritzt, aber sich doch verhältnissmässig leicht zerreiben lässt. Es ist ausserordentlich schwer schmelzbar, schwerer als Chrom, Molybdän, Zirkon und Vanadin. Titan verbindet sich mit den Halogenen direkt erst in der Hitze, theilweise unter Feuererscheinung, verbrennt im Sauerstoffstrome bei ca. 610 ° und geht (in Pulverform) beim Erhitzen im Stickstoffstrom bei ca. 800 ° unter starker Wärmeentwicklung in das Nitrid über. Von konzentrirten Säuren wird es, wenn auch meist schwierig, beim Erwärmen gelöst, ebenso greifen schmelzende Alkalicarbonate und -nitrate es an. In Pulverform zersetzt es den Wasserdampf bei 700 bis 800 °. In geschmolzenem Eisen und Blei löst es sich leicht auf. In der Hitze des Lichtbogens verbindet es sich mit Bor und Silicium zu krystallinischen Verbindungen, die härter als Diamant sind. Beim Erhitzen eines Gemenges von Titan oder Titansäure mit Kohle in einem Kohlenschiffchen bei Luftzutritt oder in Gegenwart von überschüssiger Kohle mittels des Lichtbogens eines Stromes von 1000 bis 1200 Ampère und 70 Volt erhält man stickstofffreies Titancarbid, TiC, in Krystallaggregaten oder in geschmolzenen Massen von krystallinischem Bruch und dem spezifischen Gewicht 4,25. Dasselbe wird von Salzsäure nicht angegriffen, wodurch es sich vom Titan trennen lässt. Gegen Wasserdampf ist es auch bei 700 ° indifferent. Bei beginnender Rothgluth entzündet es sich; die bei der Verbrennung frei werdende Wärme ist so gross, dass es weissglühend wird. — Die Thatsache, dass beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Lichtbogen je nach der Intensität des angewandten Stromes verschiedene Substanzen erhalten werden, hält Moissan für den endgültigen Beweis dafür, dass die Temperatur des Lichtbogens von der Stromintensität abhängig ist und sich gleichmässig mit der letzteren ändert.

In der nachstehenden Patentliste sind ausschliesslich Verfahren und Apparate der Ozongewinnung und der Wasser-Elektrolyse vertreten.

Patentliste.

Deutsche Patente.

Schneller & Wisse Nr. 80 946.
Garuti Nr. 83 110.
Tindall Nr. 83 298 und 83 299.

Englische Patente.
Lamprey Nr. 11 810 von 1894.
Otto Nr. 748 von 1895.

Amerikanische Patente.
Garuti Nr. 534 259.

Metalle.

A. Spezielle Metallurgie.

Alkalimetalle.

Natrium und Kalium.

Dauernde Einführung in den Betrieb hat bis jetzt nur das Verfahren der Natriumgewinnung von Castner gefunden, nach welchem bekanntlich geschmolzenes Aetznatron elektrolysirt wird. Grabau's und Borchers' Apparate sind bisher nur in grösseren Versuchsanlagen zur Verwendung gelangt; sie erfordern beide bei der Inbetriebsetzung und während der Betriebsüberwachung grössere Aufmerksamkeit und Vorsicht als der Castner'sche und ist, vielleicht aus diesen Gründen, trotz des theuereren Rohmateriales Castner's Apparat bisher vergezogen worden.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass, je höher die Temperatur eines aus Alkaliverbindungen bestehenden geschmolzenen Elektrolyten, desto geringer, infolge der Bildung und Wiederoxydation von Oxydulverbindungen, die Metallausbeute. Man ist schon seit vielen Jahren bemüht, die scheinbar unvermeidlichen Metallverluste bei der Alkalimetallgewinnung dadurch zu beseitigen, dass man die Alkalimetalle während der Elektrolyse mit anderen Metallen wie Blei, Zinn u. a. legirt und so der Wiederauflösung entzieht. Ueber die älteren Versuche in dieser Richtung von Rogers (1889) und Vautin (1893/94) haben wir schon in Bd. I unsres Jahrbuches kurz berichtet.

An seinen neuen Apparaten hat Vautin (D. R. P. Nr. 81 710 vom 3. Juni 1894 und U. S. A. P. Nr. 541 465 vom 25. Juni 1895) eine Verschluss- bezw. Ablassvorrichtung für die flüssige Legirung angebracht, welche darin besteht, dass das Ablassrohr ausserhalb des Schmelzgefässes mit einem Schlangenrohre umgeben ist, durch welches nach Bedarf ein Kühlmittel geleitet werden kann. Der Kühlung entsprechend wird der Ablauf des geschmolzenen Metalles entweder durch theilweises Erstarren des letzteren gehemmt oder durch vollständiges Erstarren ganz zum Stillstande gebracht.

Um das aus dem Rohre in ein Sammelgefäss überfliessende Metall vor Oxydation zu schützen, soll gegen den Flüssigkeitsstrom ein reduzirendes oder indifferentes Gas geblasen werden.

Hetherington, Hurter und Muspratt elektrolysiren nach dem Engl. P. Nr. 5831 von 1894, wie Castner geschmolzene Alkalihydrate, aber mit flüssigem Blei als Kathode und zwar in folgendem Apparate:

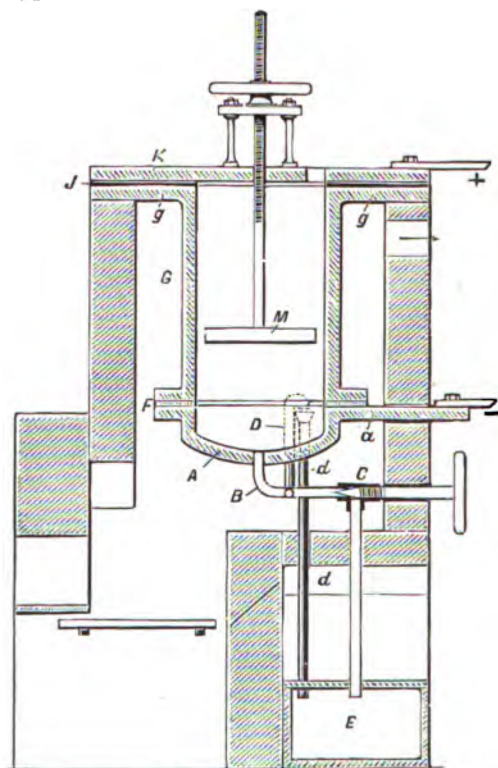


Fig. 116.

Das Schmelzgefäss besteht aus Gusseisen. In dem unteren Theile *A* befindet sich das Blei. Getrennt durch eine Isolation *F* (Asbest, Kalk u. dgl.) ist der Bleibehälter mit dem cylindrischen Theile *G* verbunden. Zur Abdichtung der Verbindungsstelle wird empfohlen, den Flanschrand zu kühlen. Auch der Deckel *K*, durch den die Anode *M* eingeführt wird, ist isolirt (*I*) auf den Flansch *g* aufgelegt. Letzterer ermöglicht das Einhängen des Apparates in eine Heizkammer. Für den Ablauf der Legirung und die Regulirung der Bleischicht sind die Rohre *B*, *D* und *d* vorgesehen. *B* kann bei *C* durch ein Ventil geschlossen werden. Zur Aufnahme der fertigen Legirung und des Ueberlaufes dient der Behälter *E*. Die Anode ist durch den Deckel, die Kathode durch den Ansatz *a* mit der Leitung verbunden.

Borchers veröffentlicht in seiner Elektrometallurgie (II. Aufl. 1895, Braunschweig) Apparate, die er für die Gewinnung von Alkali-Blei- und Alkali-Zinnlegirungen versuchsweise benutzt hat. Das als Kathode und zur Aufnahme der Alkalimetalle dienende Blei oder Zinn rieselt über die mit Hindernissen ausgestatteten trichter- oder **V**-förmig geneigten Wände des Schmelzgefässes.

Bei Versuchen in grossem Maassstabe mit allen diesen Apparaten sind Uebelstände aufgetreten, auf die in dem eben erwähnten Buche zum Theil schon hingewiesen wurde, die sich zum Theil aber nicht voraussehen liessen. Borchers Apparat wird daher momentan etwas verändert.

Andere Grundsätze liegen der Arbeitsweise und dem Apparate von Hulin (D. R. P. Nr. 79435 vom 15. Juni 1894) zu Grunde. Er

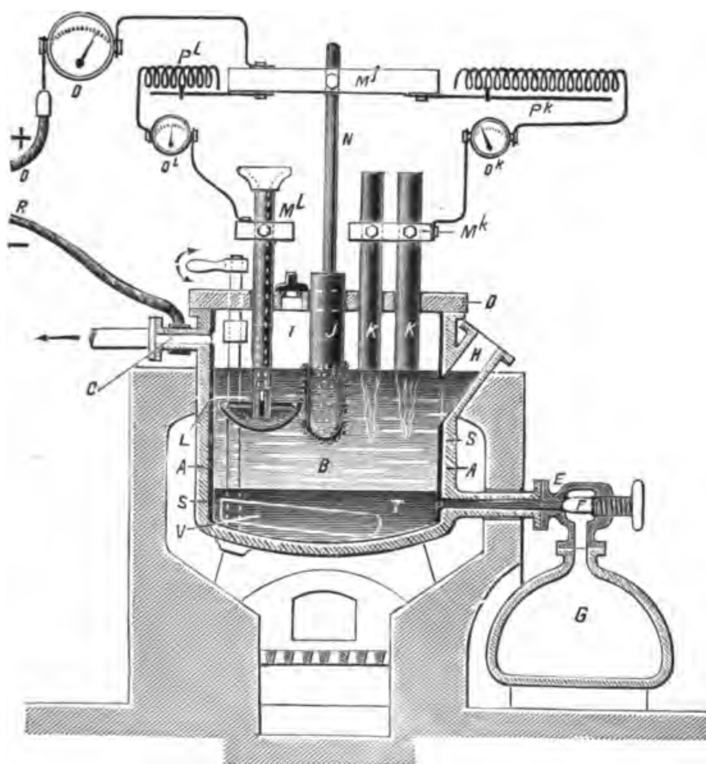


Fig. 117.

verwendet bei der Elektrolyse der geschmolzenen Alkali- und Erdalkalisalze neben einer Kohlenanode solche aus den hinzu zu legirenden Schwermetallen. (Fig. 117.)

A ist der zur Ausübung des Verfahrens dienende eiserne Schmelztiegel. Um das Alkalisalz wenigstens bei Einleitung der Operation zu schmelzen, bringt man ihn in einen Ofen.

B ist das ist das im schmelzflüssigen Zustande befindliche, beispielsweise aus Natriumchlorid bestehende Alkalibad und *C* ein Rohrstutzen für den Austritt des frei werdenden Halogens (z. B. Chlor.)

Der Deckel *D* aus feuerfestem Material hat Oeffnungen erhalten, durch welche die Elektroden hindurchgeführt sind, derart, dass die Oeffnungen möglichst gut abgedichtet sind. *E* ist ein Rohr am Boden des Tiegels zum Abstich der gebildeten Legirung, *F* die Verschlussvorrichtung für dieses Rohr und *G* der Sammelbehälter. *H* ist ein grösseres seitliches Rohr, dessen untere Oeffnung vollständig im Bade liegt, so dass man das Alkalisalz ohne Oeffnung der das Chlor enthaltenden Kammer *I* und in Folge dessen ohne Gasverlust und üblen Geruch einbringen kann.

J ist die Kohleelektrode, an welcher das Halogen in Freiheit gesetzt wird; dieselbe kann nöthigenfalls an einer Metallstange *N* aufgehängt sein, während *KK* die zweitheilige, beispielsweise aus zwei Eisenstangen bestehende Metallanode darstellen.

L ist ein Anodenträger aus Kohle mit das flüssige Schwermetall enthaltendem Napf, welches Metall durch die oben erweiterte, in der Achse befindliche Bohrung eingeführt werden kann und durch zwei seitliche Löcher unten am Napf in diesen gelangt.

$M^j M^k M^l$ sind metallische Träger für die Anoden. Dieselben dienen zur Zuführung des Stromes nach dessen Theilung und sind mit Druckschraube ausgestattet, welche den Stromschluss herstellt und vermittelst welcher die Anoden nach Belieben gehoben und gesenkt werden können.

Zur Kontrolirung der Stromstärke in jeder der drei Anoden dienen die Ampèremeter $O\ O^k\ O^l$, während behufs Vertheilung des Stromes in den Anoden je ein Ampèremeter und eine Metallanode durch regelbare Widerstände $P^k\ P^l$ verbunden ist.

Q und *R* sind die beiden von der Stromquelle kommenden Hauptleiter, von denen der negative Stromleiter *R* mit dem die Kathode bildenden Tiegel in Verbindung steht.

S ist ein Tiegelfutter, welches je nach Bedarf aus verschiedenem Material bestehen kann, bei Chlorid beispielsweise aus Magnesia.

T bezeichnet die Alkalimetalllegirung.

V ist eine gewöhnlich aus Eisen bestehende Rührvorrichtung.

In der Zeichnung sind die drei Anoden *KKL* gleichzeitig in dem Tiegel hängend gezeigt; es ist indessen klar, dass gegebenenfalls nur die eine oder die andere Verwendung zu finden braucht.

Erdalkalimetalle.

Magnesium.

Dem in Bd. I unsres Jahrbuches von Borchers empfohlenen Apparate zur Elektrolyse von Carnallit und anderen Salzen sind in der Zeitschrift für Elektrochemie Vorschriften für die Verwendung des Apparates zur Abscheidung von Magnesium, Lithium und Beryllium gefolgt. Dieselben sind aber inzwischen im Zusammenhange in der II. Auflage von Borchers Elektrometallurgie erschienen, so dass wir hier nicht noch einmal darauf einzugehen brauchen.

Oettel (Z. f. Elektrochemie 1895, II, S. 394) hat uns über die Ursachen einiger bei der Carnallit-Elektrolyse hin und wieder beobachteten Uebelstände aufgeklärt und Vorschriften zur Abstellung der letzteren gegeben. Es kommt z. B. vor, dass ein Theil oder die Gesammtmenge des sich abscheidenden Magnesiums sich nicht zu grösseren Kugeln vereinigen will, wie dies bei geordnetem Betriebe erwartet werden muss. Oettel hat nun festgestellt, dass das Zusammenschmelzen der Magnesiumkügelchen verhindert wird, wenn dieselben mit einem, wenn auch nur minimalen Häutchen von MgO überzogen sind. Die Bildung dieses Häutchens kann mehrere Ursachen haben. Als Rohmaterial für die Magnesiumgewinnung benutzt man wohl ausschliesslich das unter dem Namen Carnallit bekannte Doppelsalz $KMgCl_3$, 6 aq., welches in Stassfurt als Zwischenprodukt bei der Chlorkaliumfabrikation in grossen Mengen erhalten wird und zu billigem Preise bezogen werden kann. Das sehr zerfliessliche Salz enthält als einzige Verunreinigungen etwas $MgSO_4$ sowie eine Spur Fe_2O_3. Das Magnesiumsulfat ist bei der zur Anwendung kommenden schwachen Rothgluth beständig und löst sich im Schmelzfluss klar auf. Sobald nun bei der Elektrolyse metallisches Magnesium abgeschieden worden ist, vollzieht sich folgende Reaktion:



$$MgSO_4 + Mg = 2\,MgO + SO_2.$$

Die Kugeln überziehen sich mit einem dünnen Häutchen von Magnesia, werden durch die Strömung des Elektrolyts leicht von der Kathode abgerissen und sind dann so gut wie verloren. Wenn der genannte Reduktionsvorgang sich rasch vollzöge, wäre der Schaden nicht gross, denn dann müsste in kurzer Zeit alles schädliche Magnesiumsulfat in unschädliche Magnesia übergeführt werden, und die Elektrolyse könnte glatt weiter gehen. Leider verläuft die Reaktion aber sehr langsam, sie geht in der Hauptsache nur an der Kathode vor sich, die abgestossenen Kugeln wirken in Folge des schützenden Häutchens nur wenig. Ausserdem wiederholt sich der ganze Vorgang bei jedem Nachschütten von frischem Salz.

Eine weitere Quelle von Störungen und Verlusten ist in der Einwirkung der feuchten Feuergase auf die Schmelze zu suchen. Es treten ähnliche Verhältnisse ein, wie sie kürzlich R. Lorenz[1]) in einer schönen Arbeit für das Chlorzink gezeigt hat. In trockener Atmosphäre geschmolzen ist der Carnallit erst bei sehr hoher Temperatur flüchtig, im offenen Porzellantiegel oder der Gasflamme geschmolzen stösst er dichte Nebel von Salzsäure aus, die Schmelze wird trübe, an der Kathode blitzen Flämmchen von Wasserstoff auf, und man erhält wenig oder kein Metall. Bei niederer Schmelztemperatur scheint eine Verbindung $Mg\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Cl}$ existenzfähig zu sein, auf welche metallisches Magnesium unter Wasserstoffentwickelung einwirkt. Bei Rothgluth entweicht das Wasser vollständig, Wasserstoffentwickelung ist dann nur noch zu bemerken beim Nachschütten von Salz. Verschiedene Beobachtungen drängen mich zu der Annahme, dass in der Schmelze vorhandenes Oxychlorid elektrolytisch in der Weise zerlegt wird, dass sich an der Anode Chlor, an der Kathode Magnesiumoxyd abscheidet. Dies giebt natürlich wieder eine Verunreinigung des Metalls mit Oxyd.

Auf eine letzte Quelle von Verlusten will ich nicht verfehlen hinzuweisen, das ist die Verunreinigung der Schmelze mit Eisenchlorid. Kommt der Carnallit während der Entwässerung mit Eisen in Berührung, so nimmt er Eisenchlorid auf unter Gelb- bis Braunfärbung. Der grössere Theil wird zwar während des Schmelzens durch die stets vorhandene Magnesia in Eisenoxyd übergeführt, welches sich zu Boden setzt, der Rest aber gelangt zwischen die Elektroden, wird an der Kathode zu Eisenschwamm reduzirt, nach der Anode gespült, dort wieder in Eisenchlorid zurückverwandelt und verursacht so Stromverluste.

Es ergeben sich also folgende Forderungen: 1. Entfernung des im Rohmaterial vorhandenen Magnesiumsulfats, 2. Schutz der Schmelze vor Wasserdampf. Die geringe Menge Magnesia, die dann noch bei der Arbeit entsteht, stört entweder gar nicht, oder sie kann unschädlich gemacht werden durch einen Zusatz von Flussspath. Die Gegenwart dieses Körpers wirkt geradezu überraschend günstig für das Zusammenschmelzen der Magnesiumkugeln. Trägt man in eine Carnallitschmelze, welche mit kleinen Magnesiumkügelchen durchsetzt ist, etwas Flussspath ein, hält die Temperatur auf dunkler Rothgluth, also wenig über dem Schmelzpunkt des Magnesiums, und

1) Zeitschrift f. Elektrotechnik u. Elektrochemie II, 318.

rührt mit einem Draht oder Stäbchen um, so lässt sich das Metall leicht zu wenigen grossen Kugeln mit glänzender Oberfläche vereinigen. Ich habe, nachdem ich dieses Mittel gefunden hatte, alte Schlacken, die ich als werthlos weggeworfen hatte, nochmals umgeschmolzen und daraus noch erhebliche Mengen von Magnesium gewonnen. Der Flussspath kann hier kaum anders wirken, als dass er das dünne Oxydhäutchen auf den Metallkugeln auflöst. Das Fluor wirkt demnach nicht nur bei den Schwermetallen, sondern auch bei den Leichtmetallen als Schlackenbestandtheil förderlich. In der Gewinnung des Aluminiums nach dem früheren chemischen Verfahren bedeutete die Anwendung des Flussspaths bei der Beschickung einen erheblichen Fortschritt, beim Magnesium wirkt er, wie eben erörtert, sehr günstig, und ich hege die Ueberzeugung, dass er auch bei der elektrolytischen Darstellung des Calciums die gegenwärtig vorhandene Schwierigkeit heben wird, dass sich nämlich die einzelnen Metallkugeln nicht vereinigen wollen.

Zur Darstellung des Rohmaterials verfährt man folgendermaassen. In einen geräumigen Graphittiegel,[1] welcher in einem Windofen erhitzt wird, trägt man portionsweise künstlichen Carnallit ein und hält die Temperatur zunächst unter Rothgluth. Der Carnallit schmilzt erst in seinem Krystallwasser, dann entweicht dieses unter heftigem Kochen. Während des Nachsetzens muss man die Salzmasse öfter niederstossen, damit sich keine überhitzten Hohlräume bilden, welche beim Zusammenbrechen ein plötzliches Ueberschäumen veranlassen würden. Ist allmählich der Tiegel genügend gefüllt worden, so rührt man eine Kleinigkeit Sägespäne, Zucker, Mehl oder ein ähnliches Reduktionsmittel ein und steigert die Temperatur langsam, bis das Kochen aufgehört hat und die Salzmasse bei dunkler Rothgluth in feurigen Fluss kommt. Unter Hervorbrechen von Kohlenoxydflammen beginnt jetzt die Reduktion des Magnesiumsulfats:



$$MgSO_4 + C = MgO + CO + SO_2.$$

Das Umrühren der Schmelze bewirkt man durch ein Stück Bogenlichtkohle, ein eiserner Stab würde die Schmelze mit Eisenchlorid verunreinigen. Sobald eine kleine Probe der Schmelze nach dem Auflösen und Ansäuern nur noch eine Spur Schwefelsäure zeigt, ist das Präparat fertig. Man unterbricht das Rühren, damit sich die

---

1) Ein Graphittiegel eignet sich besser als ein Thontiegel, weil er nicht der Gefahr des Zerspringens ausgesetzt ist. Bei ununterbrocher Arbeit hält er eine ganze Menge Schmelzoperationen aus, bleibt er jedoch einige Tage an der Luft stehen, so zieht die aufgesaugte Schmelze Wasser an und zertreibt ihn.

Schmelze klärt, hebt den Tiegel aus dem Feuer, schäumt die Kohle von der Oberfläche ab und giesst den Inhalt unter Zurücklassung des aus MgO bestehenden Bodensatzes in eine flache Form. Die Schmelze zerspringt beim Erstarren und stellt dann einen Kuchen von weisser, schwach grauer oder gelblicher Farbe dar, der in den Hohlräumen oft schön ausgebildete blätterige Krystalle zeigt. Da das Salz rasch Feuchtigkeit anzieht, so ist es noch warm in gut schliessende Büchsen zu verpacken.

Oettel beschreibt dann noch seinen Versuchsapparat, welcher sich an die Bunsen'sche Konstruktion anlehnt und sowohl im Laboratorium, wie bei Vorlesungsversuchen recht brauchbar ist. Ein geräumiger Porzellantiegel ist in der Mitte durch eine Scheidewand aus dünner Asbestpappe in zwei Kammern getheilt. Diese Scheidewand wird, mit Ausnahme des oberen Theils in der Höhe des künftigen Niveaus der Schmelze, mit zahlreichen siebartigen Löchern versehen. Das in der Anodenkammer entwickelte Chlor breitet sich auf der Oberfläche der Schmelze als dünner Schaum aus und würde in die Kathodenkammer dringen können, wenn die Scheidewand auch im oberen Theil durchbohrt wäre. Um die Einwirkung der Flammengase auf die Schmelze zu verhüten, wird der Porzellantiegel dadurch erhöht, dass man einen aus Asbestpappe zusammengebogenen Cylinder von etwa 6 cm Höhe aufsetzt und mit Draht festbindet. Als Kathode dient ein Streifen Schwarzblech von 15—20 mm Breite, welcher im eintauchenden Theil blank gefeilt ist. Die Anode wird gebildet von einem Stück Bogenlichtkohle mit Graphitkern, sogen. „Dochtkohle". Der Graphitkern wird auf einige Centimeter Länge herausgebohrt und dafür ein entsprechend dicker Kupferdraht eingeschoben. Nebenstehende Fig. 118 zeigt schematisch die Anordnung.

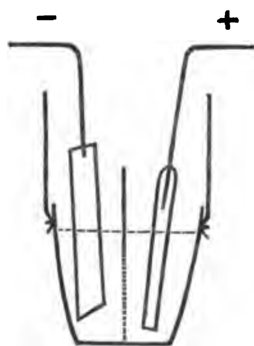


Fig. 118.

Man arbeitet mit 3—4 Akkumulatoren bei schwacher Rothgluth, so dass der Schmelzpunkt des Magnesiums erreicht, aber nicht zu weit überschritten wird. Man kann die Bildung und das Wachsthum der Metallkugeln durch die Schmelze hindurch ziemlich genau verfolgen. Sollten die Kugeln Neigung haben zum Ablösen, so giebt man in die Kathodenkammer eine Messerspitze Flussspath. Nach Beendigung des Versuchs zieht man die Anode, sowie die Scheidewand heraus, giebt noch etwas Flussspath zu und rührt mit der

Kathode um zur Vereinigung der Metallmasse. Lässt man die Temperatur etwas sinken, so erstarrt das Magnesium und kann leicht aus der Schmelze herausgeholt werden; man kann auch geradezu den Tiegelinhalt ausgiessen, ohne ein Entzünden des Metalls befürchten zu müssen. Diese Gefahr liegt nur vor, wenn die Temperatur zu hoch ist (helle Rothgluth) oder wenn in Folge zu hoher Stromdichte oder zu lange fortgesetzter Elektrolyse das Magnesium kaliumhaltig geworden ist.

Mit der geschilderten Arbeitsweise habe ich, auch in grösserem Maassstabe, 90—95 % Stromausbeute erhalten, also pro Ampèrestunde 0,41—0,43 g statt 0,45 g.

Beryllium.

Abgesehen von den von Borchers in der Zeitschr. f. Elektrochemie (1895, II, S. 39) und in seiner Elektrometallurgie (II. Auflage 1895) gegebenen Vorschriften hat Warren, der einem Auftrage des Emirs von Afghanistan zu Folge grössere Mengen von Beryllium darzustellen hatte, seine Vorschriften zur Vorbereitung des Berylls für die Elektrolyse veröffentlicht. Er verarbeitete etwa 3 kg Beryll. Das Mineral wurde pulverisirt und zunächst durch Schlämmen und wiederholtes Mahlen gereinigt. Zu dem schliesslich erhaltenen Pulver mischte er etwa das vierfache Gewicht Soda, um diese Mischung dann in einem Gebläseofen zu schmelzen. Die erhaltene Schmelze wurde nach dem Erkalten unter Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampfe gelöst, mit Salzsäure zersetzt und schliesslich zur Unlöslichmachung der Kieselsäure zur Trockne gebracht. Die aus diesem Rückstande erhaltene Lösung wurde nach Abscheidung des Eisens und Chroms mit Soda gefällt. Aus dem feuchten Niederschlage brachte er Aluminium- und Berylloxyd durch Behandlung mit Schwefeldioxyd in Lösung. Aus dieser Lösung fiel beim Kochen Thonerdehydrat als körniger Niederschlag aus. Das Filtrat von diesem Niederschlage ergab auf Zusatz von Ammoniumkarbonat endlich Berylliumkarbonat, welches nach Zumischung von Russ unter Luftabschluss erhitzt und dann bei Rothgluth in einer Thonretorte mit Brom behandelt wurde. Aus dem abdestillirten Bromide wurde das Metall durch einen Strom von 12 Volt, 8 Ampère niedergeschlagen. Näheres über die Ausführung der Elektrolyse, Stromdichte, Apparate ist in der Quelle (Chem. News 1895, Bd. 72, S. 311) nicht angegeben.

Aus dem Metalle wurden die verschiedensten Gegenstände hergestellt.

Erdmetalle.

Aluminium.

Die Vermehrung der Aluminiumwerke, und die Vergrösserung der Produktionsgelegenheit für dieses Metall nimmt in einer Weise zu, die mit den Aussichten auf Vergrösserung des Absatzes kaum in Einklang zu bringen ist.

Die französischen Werke zu Froges haben ihre Anlagen erweitert.

Die neuen Aluminiumwerke der Pittsburgh Reduktion-Company in Niagara-Falls, welche auf eine Tagesproduktion von 3000 kg Aluminium eingerichtet sind, wurden am 28. August 1895 in Betrieb gesetzt.

Der Bau der neuen Aluminiumfabrik der British Aluminium Co. am Foyers-Falle beim Ness-See (Loch Ness) in Schottland hat thatsächlich begonnen. Das Rohmaterial soll von Irland durch den Caledonischen Kanal an die Ness-See-Seite des Thales herangebracht werden. Einer der Seen (bezw. Thalsperren) soll um etwa 18 m, der andere um 9 m erhöht werden, um das zum Turbinenbetriebe erforderliche Wasser aufzustauen. Man erwartet, 2000—3000 P. S. für die Aluminiumfabrikation nutzbar zu machen.

Bezüglich einer neuen Aluminiumfabrik in Norwegen geht die Nachricht durch die Tageszeitungen, dass das Gut Hafslund mit dem Sarpo-Wasserfalle für 800 000 Kr. an eine aus Deutschen und Amerikanern bestehende Gesellschaft verkauft worden ist, die nach erfolgter Gründung mit einer 3 — 5 000 000 Kr. ausgerüsteten Aktien-Gesellschaft die dortigen Kräfte in elektrolytischen Anlagen, u. a. zur Aluminiumfabrikation nutzbar machen will.

In dem Verfahren der Aluminiumgewinnung sind beachtenswerthe Neuerungen nicht zu verzeichnen. Die von den bestehenden Aluminiumwerken jedenfalls befolgten Bedingungen der Arbeitsweise und Apparatkonstruktion, über welche bisher ziemliches Dunkel herrschte und auch manche irrige Ansicht verbreitet war, sind in Borchers' Elektrometallurgie (II. Aufl. 1895) eingehend besprochen und klargestellt.

Jaenningen hat sich einen Apparat patentiren lassen (D. R. P. Nr. 80 944), in welchem er aus Thonerde, Soda und Schwefelkohlenstoff ein Natriumsulfaluminat herstellt und nach Beendigung der Reaktion:



$$Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 3CS_2 = Na_6Al_2S_6 + 6CO_2$$

elektrolysirt. Der Apparat ist in der Zeitschrift für Elektrochemie, 1895, II. Jahrgang, genau nach der Patentschrift beschrieben; er

wird aber kaum irgend welche Bedeutung für die Technik erlangen. Man zerlegt heute thatsächlich in allen Aluminiumfabriken de facto das reine Oxyd und weiss sehr wohl, dass das Eliminiren von Verunreinigungen in die Fabrikation des Oxydes zu verlegen ist. Die Lösungsmittel des Aluminiumoxydes, Fluoride und Chloride werden wenig verbraucht. Jaenningen nun vertheuert die Fabrikation einmal durch Hinzunahme von Soda, die natürlich, will man reines Aluminium haben, ebenfalls sehr rein sein muss. Er verwendet aber ausserdem Lösungsmittel für sein Doppelsulfid. Das Natrium der Soda wird also jedenfalls als werthloses, durch verschiedene Salze verunreinigtes Natriumsulfid zurück erhalten. Eine weitere Vertheuerung der Arbeitsweise gegenüber der bisherigen würde auch in der viel Wärme verbrauchenden Bildung des Natrium-Aluminium-Sulfides liegen. — Und angenommen schliesslich, dass alle diese Mehrkosten durch eine beträchtliche Reduktion der Zersetzungsarbeit des Sulfides während der Elektrolyse aufgewogen werden würden, so kämen durch die Komplikationen der Apparatkonstruktion, welche das Arbeiten im Schwefelkohlenstoffdampfe unter Luftausschluss mit sich brächte, neue Schwierigkeiten hinzu.

Ein Erfinder Namens Roger (D. R. P. Nr. 83109 vom 3. Oktober 1895) holt aus der alten Rumpelkammer abgelegter Rezepte eine Lösung von Natriumaluminat als Elektrolyten hervor. Um nun wenigstens ein Patent auf sein Verfahren zu erhalten, kombinirt er die bekannte Unmöglichkeit der technisch durchführbaren Aluminiumabscheidung aus derartigen Lösungen mit der in diesem Falle ebenfalls recht zweifelhaften Verwendbarkeit von Quecksilberkathoden.

Als neues Aluminium-Gewinnungsverfahren beschreiben Engineering and Mining Journal (22. Juni 1895) und Industries and Iron (5. Juli 1895) ein 1893 patentirtes Verfahren von J. B. Hall (nicht zu verwechseln mit Ch. M. Hall der Pittsburgh Aluminium Co.), das schon in Borchers Elektrometallurgie (II. Aufl. 1895, S. 150) als vollständig wertlos bezeichnet wurde.

Gomess sowohl wie Marino kommen wieder auf die technisch undurchführbare Elektrolyse wässriger Lösungen von Aluminiumsalzen zurück.

Edelmetalle.

Silber und Gold.

Die praktischen Erfolge, welche vor einigen Jahren McArthur und Forrest, später in erhöhtem Maasse von Siemens & Halske

in Transvaal errungen wurden, hat die Erfindungsthätigkeit zur Goldgewinnung wieder zu grösster Lebhaftigkeit angeregt. Die Versuche, bezw. Vorschläge beschäftigen sich zum Theil mit einzelnen Phasen bekannter Methoden, zum Theil suchen sie die Gesammtarbeit der sogenannten Goldextraktion zu verbessern:

1. Lösung des Goldes und Silbers aus edelmetallführenden Erzen, Abfällen u. dgl. Zur Beschleunigung der Goldauflösung in der Cyanidlaugerei werden verschiedene Oxydationsmittel in Vorschlag gebracht. So sollen nach Versuchen der Chemischen Fabrik auf Aktien vormals E. Schering (D. R. P. Nr. 85 239) Persulfate einerseits die Lösung des Goldes beschleunigen, anderseits Cyankalium nicht angreifen.

Die Einwirkung der Persulfate auf Cyankalium ist sogar so schwach, dass man nach (D. R. P. Nr. 85 243) beide Salze in festem Zustande mit einander mischen und aufbewahren kann, wenn man nur der Bildung saurer Sulfate, wozu die Persulfate sehr geeignet sind, durch Zusatz von basischen Stoffen vorbeugt.

Man mischt 10 Theile Potasche mit 40 Theilen Kaliumpersulfat und verreibt hiermit 50 Theile Cyankalium zu einer gleichmässigen Masse. Die so hergestellte Mischung ist sehr haltbar.

Mit demselben Vortheil kann man auch festes Alkalihydrat bezw. die entsprechenden Erdalkaliverbindungen für die Mischung an Stelle der Potasche verwenden.

Schliesslich sollen sich in demselben Sinne wie die Persulfate auch verschiedene Nitro- und Nitrosoverbindungen bewährt haben (D. R. P. Nr. 85244). So wirken z. B. Nitrophenol, Nitroglycerin etc. auf Cyankalium in wässeriger Lösung beim Stehen nicht ein; dagegen wird die Fähigkeit des Cyankaliums, Gold und Silber zu lösen, durch diese Zusatzmittel ganz bedeutend erhöht.

Für die Praxis kommen natürlich in erster Linie die am billigsten herzustellenden Verbindungen in Betracht. Es sind dies z. B. nitrobenzolsulfosaure Salze, Nitrokresole, Nitrokresolsulfosäuren, die nitrirten Derivate von Sulfosäuren der Abfallprodukte von der Naphtalin-, Anthracen-, Phenanthren-Fabrikation, ferner auch z. B. Nitroglycerin.

Zweckmässig setzt man bei der Extraktion Alkalikarbonat oder Alkalihydrat zu.

Die Patentschriften enthalten eine grosse Anzahl von Mittheilungen über ausgeführte Versuche zum Belege der Angaben der Erfinderin.

Crawford (Engl. P. Nr. 25016 von 1894) will den für die Cyanidlaugerei nöthigen Sauerstoff entweder durch Zusatz von Cyanaten, durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder durch Elektrolyse der Lösung selbst herbeischaffen. Zur Beschreibung der Herstellung und Anwendung dieser Mittel hat der Erfinder fünf Folio-Druckseiten gefüllt.

Gaze (Engineering and Mining Journal 1895, Bd. 59, S. 442) empfiehlt als Lösungsmittel für das Gold der Erze oder Amalgamationsrückstände Bromchlorid. Dasselbe wird auf elektrolytischem Wege hergestellt. Zu diesem Zwecke benutzt Gaze ein Zersetzungsgefäss von 900 mm Durchmesser und 600 mm Höhe, setzt in dasselbe eine Anzahl mit Wasser gefüllte poröse Zellen und füllt das Gefäss selbst mit einer Lösung von Natriumchlorid und Natriumbromid. Als Elektroden dienen Kohlestäbe. Beim Hindurchleiten eines starken Stromes soll sich nun in dem äusseren, als Anodenraum dienenden Gefässe ein Bromchlorid bilden, während in den porösen Zellen eine Aetznatronlösung entsteht.

Die Bromchloridlösung wird mit dem goldführenden, pulverisirten Materiale in gut verschliessbare Behälter gebracht, in welche bis zur Erzeugung eines Druckes von 3—4 Atmosphären Luft eingeblasen wird. Nun lässt man die Mischung 1—2 Stunden ruhig stehen. Die Lösung wird dann abgesogen, um noch einmal oder auch mehrere Male mit auszulaugenden Erzen oder Tailings zusammengebracht zu werden, bis ihre Lösekraft erschöpft ist. Nach erfolgter Absättigung wird das gelöste Gold elektrolytisch abgeschieden, während die hierbei entstehende saure Lösung nach der Neutralisation mit der vorher erhaltenen Aetznatronlösung von neuem zur Herstellung des Bromchlorides elektrolysirt wird.

2. Speziell mit der elektrolytischen Goldfällung aus Lösungen, welche nach bekannten Methoden erhalten wurden, beschäftigt sich das englische Patent Nr. 14402 (1895) von A. von Siemens. Der Erfinder scheidet aus solchen Lösungen die Edelmetalle mit einer so geringen elektromotorischen Kraft ab, dass diese zur Fällung von Kupfer und anderen Metallen nicht ausreicht. Aus einer Lösung, welche gleiche Mengen von Gold-, Kupfer- und Eisenchlorid enthielt, gelang es ihm bei Benutzung von Kohleanoden und Bleikathoden und zwar bei einer Stromdichte von 12 Ampère per Quadratmeter Kathodenfläche und einer elektromotorischen Kraft von 1,2—1,4 Volt das Gold mit nur Spuren von Kupfer und Eisen vollständig abzuscheiden. Aehnliche Vorschläge zur partiellen elektrolytischen Metallfällung, wenn auch nicht speziell die in dieser Patentschrift genannten

Metalle betreffend, sind schon von Bunsen, Kiliani, Freudenberg u. a. gemacht worden.

Ueber die Cyanidlaugerei verbunden mit elektrolytischer Goldfällung nach Siemens & Halske haben wir eingehend im vorigen Jahre berichtet. Wir fügen heute nur noch einige kleine Lagepläne der ersten Anlage der Rand Central Reduction Company zu Worcester, Transvaal, bei. Wie der Grundriss zeigt, benutzte man fünf Auslaugebottiche L, denen die Amalgamationsrückstände (tailings) mit Hülfe der Fördermaschine F zugeführt wurden. Jeder Bottich fasste 10 Tonnen „tailings" bei einem Durchmesser von 6100 mm und einer Höhe von 3050 mm. Zwei Sammelbottiche S von je 4800 mm Durchmesser und 1830 mm Höhe dienten zur vorläufigen Aufnahme der Laugen und zur Vertheilung derselben auf die Elektrolysirbatterien E. Die Einrichtung dieser Apparate wurde schon im ersten Bande unseres Jahrbuches beschrieben.

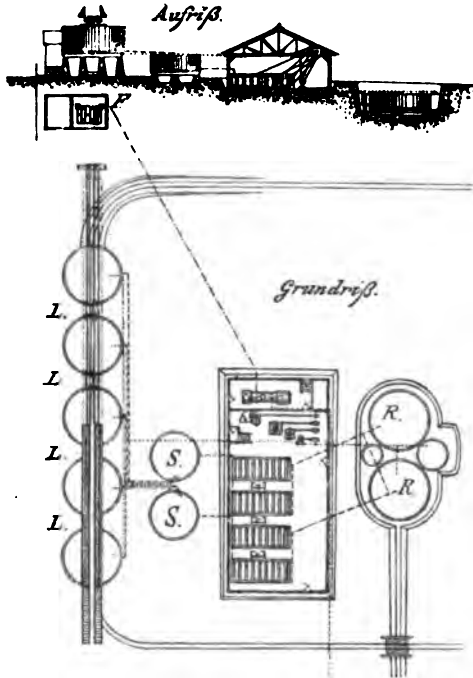


Fig. 119.

Schliesslich fliesst die elektrolysirte Lauge den Sammel- und Regenerationsbehältern R zu, von wo sie nach Zusatz von Cyankalium wieder der Laugerei L zugepumpt wird.

Nach Eltonhead (Elektrotechn. Anzeiger 1895, S. 125) werden Gold und Silber aus ihren Cyanidlösungen unter Benutzung von Bleianoden und Quecksilberkathoden abgeschieden: Ein zweifelsohne kostspieligeres Verfahren als das Siemens'sche.

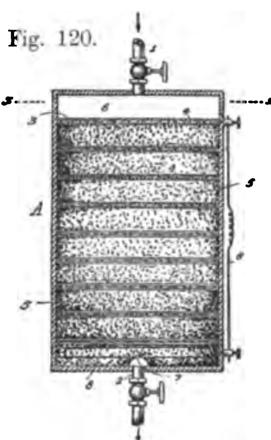
Keith hat sich viele Mühe gegeben, durch Vorträge und Zeitungsdiskussionen für ein Verfahren Reklame zu machen, das allen bis jetzt bekannt gewordenen Cyanid-Laugerei- und -Fällungsprozessen weit nachsteht. — Bei der Laugerei will er eine höhere Goldausbeute mit einer Quecksilber-Kaliumcyanidlösung erzielen. Er stellt

diese dadurch her, dass er einer Tonne 0,1- bis 0,5prozentiger Cyankaliumlösung 0,3 bis 0,6 kg eines löslichen Quecksilbersalzes zusetzt. — In den Elektrolysirgefässen sind als Kathoden amalgamirte Kupferplatten (600 × 600 mm) in derselben Weise angeordnet, wie in den Siemens'schen Zersetzungsgefässen die sämmtlichen Elektroden. Die Lösungen können also nur, in Schlangenlinien die Kathoden umlaufend, fortwährend auf- und abwärts fliessend, den Zersetzungsbehälter durchziehen. Zwischen je zwei, 50 mm von einander entfernten Kathodenblechen stehen 8 bis 10 cylindrische, poröse Gefässe von 25 mm Durchmesser und 600 mm Höhe. In diesen endlich sind Zinkstäbe als Anoden angebracht. Trotz der Zinkanoden wird noch Strom zugeführt, für welchen eine Maximal-E. M. K. von 0,5 Volt pro Bad und eine Maximaldichte von 10 Ampère per Quadratmeter vorgeschrieben wird.

Ein ausführlicher Bericht über einen Vortrag von Keith findet sich im Electrician (1895, Bd. 34, Nr. 637); eine deutsche Uebersetzung des wesentlicheren Theiles: Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, II.

Eine bekannte, meist an den Chlorationsprozess sich anschliessende Art der Goldfällung besteht darin, die aus den chlorirten Erzen oder Röstprodukten erhaltene Lauge durch Holzkohle zu filtriren; auf letzterer scheidet sich dann das Gold ab. Fraser will nun diesen Fällungsprozess durch Vereinigung der Holzkohle mit Zinkplatten zu einer Volta'schen Säule befördern. Das mit Flüssigkeitszuflussrohren 1 und Ableitungen 2 versehene Gefäss *A* enthält die aus durchlochten und von Tuchplatten 4 bedeckten Zinkscheiben 3 und Kohlenschichten 5, von denen die unterste Kohleschicht mit der obersten Zinkplatte durch einen kräftigen Draht 8 verbunden ist. Die durch den Raum 6 in die Säule eintretende Flüssigkeit bildet den Elektrolyten. Oben verhindert eine Gazedecke das Fortschwemmen von Kohletheilen.

Fig. 120.



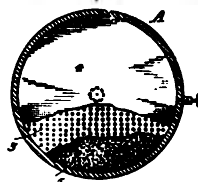


Fig. 121.

Das Gold soll in diesem Apparate schneller und vollständiger gefällt werden, wie nach anderen Methoden. Nach Ausnutzung der Fällung und Entleerung des Apparates werden die Zinkplatten abgeschabt, während die Kohle verbrannt wird. Der Verbrennungs-

rückstand und die vom Zink abgeschabten Massen enthalten das Gold.

Pfleger benutzt nach einem englischen Patente Nr. 23 557 von 1894 ebenfalls einen als galvanisches Element angeordneten Fällungsapparat. Ein Behälter wird durch eine poröse Scheidewand in zwei Zellen getheilt. In die eine Zelle bringt man die Goldlösung, in die andere eine Salz-, Alkali- oder Säurelösung. Als Elektroden benutzt man für die erstere Zelle eine Gold-, Silber- oder Kohleplatte, für die andere Zelle eine Eisen-, Zink-, Kupfer-, Aluminium- oder andere Metallplatte. Beide Elektroden werden ausserhalb der Flüssigkeit metallisch verbunden. In der Patentschrift ist fälschlich die sich lösende Elektrode (Eisen, Zink, Kupfer, Aluminium u. dgl.) als Kathode, die andere als Anode bezeichnet. Der Fällungsvorgang bedarf wohl keiner weiteren Erörterung.

Keudell (Engl. P. Nr. 8536 von 1895) will Gold-Cyanidlösungen mit überschüssigem Zinkamalgam behandeln. Aus dem entstehenden Zink-Gold-Amalgam entfernt er dann das Zink, indem er ersteres zur Anode eines galvanischen Elementes macht, in welchem Schwefelsäure Elektrolyt und Kohle Kathode ist.

Bull (Engl. P. Nr. 10 303 von 1894) hat sich die Aufgabe gestellt, das vermeintlich als Jodid im Meerwasser enthaltene Gold elektrolytisch zu fällen. Er glaubt dies dadurch zu erreichen, dass er mit Hülfe von Eisenplatten als Anoden und amalgamirten Kupferplatten als Kathoden gleich im Meere selbst grosse galvanische Elemente baut. Auch verschmäht er es nicht durch von aussen zugeführte Elektrizität die Wirksamkeit dieser Kette zu vergrössern. Von seinen zur Anbringung an Flossen, Schiffen oder in das Meer hineingebauten Pieren eingerichteten, rohr- oder kanalförmigen Apparaten sind einige in der Zeitschrift für Elektrochemie 1895, II, abgebildet und beschrieben. Hier wird es nicht nöthig sein, näher auf dieselben einzugehen.

3. Die vereinigte elektrolytische Lösung und Fällung von Edelmetallen, bei welcher man meist mit Quecksilber als Kathode arbeitet (elektrolytische Amalgamation), hat zwar bisher wenig praktische Erfolge aufzuweisen gehabt, doch haben sich die Versuche, auch diese Arbeitsweise weiter auszubilden, gerade in neuerer Zeit wieder gemehrt.

Für ein elektrolytisches Chlorations- und Goldfällungsverfahren empfiehlt Clark (U. S. A. P. Nr. 544 610 vom 13. August 1895) z. B. folgenden Apparat:

Eine Reihe zweitheiliger, durch Eisenbänder Q zusammengehaltener Cylinder A, A^1, A^2, A^3 ist in der aus Fig. 122 und 123 ersichtlichen Art auf Stützen W angeordnet. Rohrleitungen B^1, B^2, B^3 verbinden sämmtliche Cylinder. Jeder der letzteren enthält eine durch Platten *HH* geschlossene Mittelzelle, in welcher eine in Stopfbüchsen *hh* eingelegte, mit Seitenarmen *f* versehene, in mit Metallhülsen *r* ausgelegten Holzlagern auf den Schwellen *MM* gelagerte Holzwelle *F* angebracht ist.

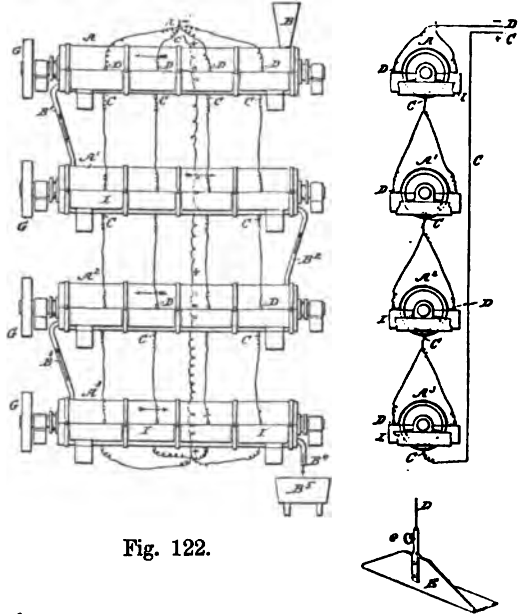


Fig. 122.

Durch Oeffnungen *a* stehen mit den Cylindern die Beschickungskästen *IIII* in Verbindung, auf deren Böden sich eine bis an den unteren Rand der Oeffnungen *a* reichende

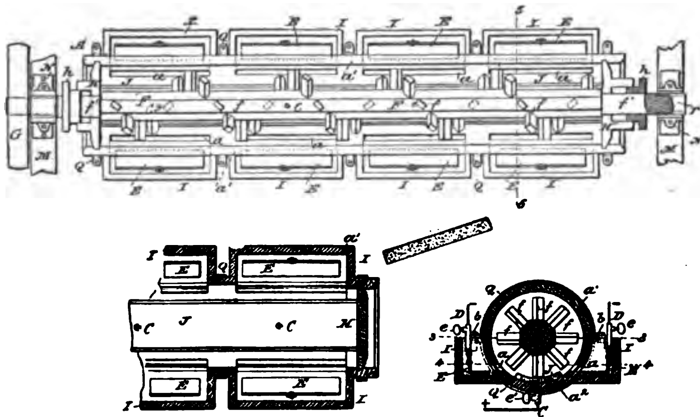


Fig. 123.

Quecksilberschicht befindet. Die Oeffnungen selbst sind mit einem Stück Kanevas oder anderem porösen Material von solcher Dichtigkeit geschlossen, dass wohl Flüssigkeit von einem zum andern Raume übertreten kann, dass aber einem im Innern der Cylinder auftretenden

Gasdrucke einiger Widerstand entgegengesetzt wird. Am Boden der Cylinder liegen die durch den Draht *C* mit einer Elektrizitätsquelle verbundenen Kohleanoden *J*, während in den anderen Abtheilungen die Quecksilberschicht als Kathode durch die Leitungen *E* und *D* in den Stromkreis eingeschaltet ist.

Durch den Trichter *B* findet die Beschickung des Apparates mit dem in Kochsalzlösung zu einem Schlamme angerührten Erze statt. Das Rührwerk *Ff* hält die Masse in Bewegung und befördert sie allmählich dem äusseren Ende entgegen, von wo sie durch die Rohrleitung B^1 in den nächsten Cylinder übergeführt wird. Nachdem der durch das elektrolytisch entwickelte Chlor ausgelaugte Schlamm alle Cylinder passirt hat, wird er in einen Behälter B^5 entleert. Etwa noch anhaftende Goldlösung wird hier noch durch Dekantiren und Nachwaschen gewonnen. Aus dieser Lösung wird das Gold nach bekannten Methoden gefällt, während die grösste Menge des elektrolytisch oder durch elektrolytisch erzeugtes Chlor gelösten Goldes schon in den Quecksilberkathoden der Elektrolysirgefässe gefällt worden ist.

Haycraft's Goldextraktionsverfahren, welches nach Engineering and Mining Journal (1895, Bd. 59, S. 490) in Adelaïde einer praktischen Probe unterworfen wurde, besteht in der Elektrolyse eines in Bewegung gehaltenen Schlammes aus Golderz und einer Salzlösung. Als Elektrolysirgefäss dient ein eiserner mit Heizvorrichtung versehener Behälter, auf dessen Boden eine als Kathode dienende Quecksilberschicht ruht. Der mit Salzlösung angerührte Erzschlamm wird durch Rührflügel in Bewegung gehalten. Letztere sind an einer Welle befestigt und mit als Anoden dienenden Kohleschuhen versehen. Frei werdendes Chlor löst leichtere kleinere Goldtheilchen. Diese werden elektrolytisch im Quecksilber niedergeschlagen, während gröbere Goldtheilchen direkt im Quecksilber gelöst werden, da sie verhältnissmässig schnell zu Boden sinken.

Die Elektrolyse wird bei Siedehitze ausgeführt. Nach etwa einstündiger Dauer derselben zieht man den Schlamm in ein Sammelgefäss, von wo aus er zum Zwecke der Wiedergewinnung mitgerissener Quecksilber- bezw. Amalgamtheile über einen Planstossherd geführt wird. Die von hier abgehende Trübe gelangt in Klärsümpfe, von denen aus nach erfolgtem Absetzen der Erztheile die Lösung wieder in Gebrauch genommen wird.

Das Verfahren krankt an zwei schwachen Punkten: Die Kohleschuhe als Rührflügel und Anoden werden grosse Kosten verursachen; nicht minder aber die Erhitzung der gewaltigen Schlammmassen.

Seiner Eigenthümlichkeit wegen mag noch ein Elektroamalgamations-Verfahren erwähnt sein, das in dem letztjährigen Berichte übersehen wurde. Jory, so heisst der Erfinder, arbeitet ohne Kohleanoden und ohne Diaphragmen. Das ist jedenfalls ein Vorzug des Verfahrens vor anderen seinesgleichen.

Der Apparat besteht (nach Engineering and Mining Journal 1894, Bd. 58, S. 440) aus einem Schlammgerinne, in welches amalgamirte Kupferbleche parallel zur Schlammstromrichtung in sehr geringen Entfernungen (0,5 mm) von einander eingehängt sind. Von dem Erze lässt man nur das allerfeinste mit einem Wasserstrome durch das so ausgerüstete Gerinne fliessen, während man durch die Elektroden Wechselströme hindurchschickt. Nähere Angaben über Resultate praktischer Versuche fehlen noch.

Durch recht komplizirte Konstruktion zeichnet sich der mit Quecksilberkathoden arbeitende Apparat von Raber (U. S. A. P. Nr. 536893 vom 2. April 1895) aus.

Auch Urie's Amalgamator (U. S. A. P. Nr. 546749 vom 24. September 1895) ist zu vielseitig in den von ihm erwarteten Leistungen, um Vertrauen zu erwecken.

Bei wechselndem Metallgehalte der aus einer Amalgamationsanlage abgehenden Trübe ist natürlich auch die elektrolytische und metallische Leitfähigkeit der Flüssigkeit eine ungleichmässige. Sollen nun das Amalgam oder sonstige Metalle auf elektrischem Wege zur Abscheidung gebracht werden, so kann man unter solchen Verhältnissen bei fest angeordneten Elektroden natürlich keine gleichmässige Leistung des Apparates erwarten. Mahlstedt, Fischer und Klein ordnen daher die in Form einer leitenden rotirenden Scheibe im Trübetroge hängende Anode beweglich an, so dass sie mit Hülfe elektromagnetischer Vorrichtung wie eine Bogenlichtelektrode entsprechend der grösseren oder geringeren Leitfähigkeit des Elektrolyten gehoben oder gesenkt wird. Näheres enthält die deutsche Patentschrift 84149 und die Zeitschrift für Elektrochemie 1895, II.

4. Schliesslich sind noch einige Neuerungen auf dem Gebiete der Edelmetall-Scheidung zu erwähnen, bei welchen Verfahren das Gold bekanntlich fast immer als Lösungsrückstand an der Anode zurückbleibt.

Bei Gelegenheit der zweiten Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Frankfurt, im Juni 1895, bildete die Besichtigung der elektrolytischen Anlagen der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. H. Rössler einen wichtigen Anziehungspunkt für zahlreiche Besucher.

Die Fabrik hat das System „Moebius" eingeführt, ein vorzüglich durchgearbeitetes Verfahren. Es ist an die Stelle der alten „Schwefelsäure-Laugerei" zur Scheidung von Gold aus „güldischem" Silber getreten. Die Arbeitsweise weicht insofern von der anderer Metallraffinationen ab, als die Bedingung, das Metall in zusammenhängenden Platten zu gewinnen, nicht erfüllt zu werden braucht. Silber lässt sich leicht und ohne Verlust zusammenschmelzen, auch wenn es in Pulverform zur Abscheidung gelangt.

Man kann also sein Augenmerk ganz auf den für diesen Fall viel wichtigeren Punkt möglichst schnellen Ausbringens des Reinmetalles richten und arbeitet daher mit so dichten Strömen, wie es mit Rücksicht auf die Vermeidung unnöthiger Erwärmung des Elektrolyten zulässig ist.

Die Zersetzungsgefässe bestehen aus langen, innen getheerten Pitchpine-Holzbottichen. Jeder dieser Bottiche ist durch Querwände in sieben Abtheilungen getheilt; jede Abtheilung wieder enthält drei Anodenreihen und vier Kathoden. Die aus kleinen Platten des Scheidegutes bestehenden Anoden sind, vermittelst eigenartiger Haken auf einem mit der Stromleitung in Verbindung stehenden Metallrahmen hängend, von Leinwandstücken umgeben; die Kathoden, Feinsilberbleche, hängen frei in den Bädern. Als Elektrolyt dient eine schwache Lösung von angesäuertem Silbernitrat, welcher von Zeit zu Zeit Salpetersäure nachgesetzt werden muss, um das im Bade sich anreichernde Kupfernitrat in Lösung zu behalten. An einem auf den Badrändern fahrbaren Rahmen sind hölzerne Abstreicher so angeordnet, dass sie die auf den Kathoden anwachsenden Silberkrystalle abbrechen, um während des Betriebes die Bildung von Kurzschlüssen zu verhüten. Unter den Elektroden, fast den ganzen Bodenraum des Zersetzungsabtheiles bedeckend, steht ein mit Leinwandboden versehener Kasten. Hier sammelt sich die Hauptmenge der durch die Abstreicher zu Boden geworfenen Silberkrystalle an.

Alle diese in die Zersetzungströge einhängenden Vorrichtungen lassen sich durch einen auf den Badrändern aufliegenden Rahmen heben, was alle 24 Stunden geschieht. Die Sammelkästen für den Silberschlamm werden, nachdem über den Bädern die Lauge abgetropft ist, von den Elektrodenrahmen abgehoben, um in die Waschvorrichtung für den Silberschlamm entleert zu werden. Das gewaschene Silber wird hydraulisch gepresst, getrocknet und, wie schon früher üblich, eingeschmolzen.

Je nach dem Goldgehalte des verarbeiteten Silbers werden wöchentlich ein- oder zweimal auch die Anodensäcke entleert. Die

Verarbeitung dieses Schlammes ist die gleiche, wie die des bei der Schwefelsäure-Laugerei erhaltenen Goldrückstandes.

Das Urtheil sämmtlicher Besucher dieser Anlage ging einstimmig dahin, dass die chemische Industrie nicht viele so sorgsam durchdachter, so pünktlich arbeitender und so vorzüglich überwachter Betriebe aufzuweisen habe.

Der Direktion der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt gebührt gewiss ganz besonderer Dank dafür, von dieser Musterwerk-

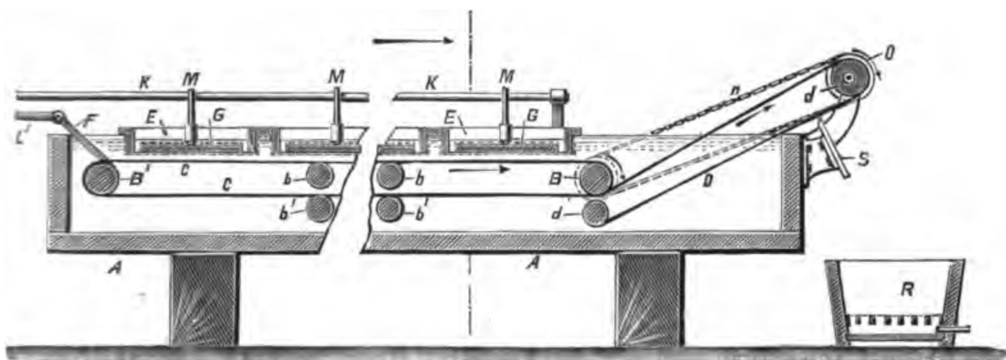


Fig. 124.

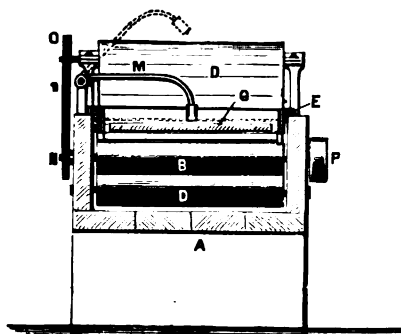


Fig. 125.

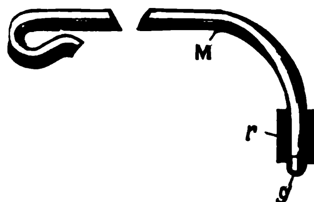


Fig. 126.



Fig. 127.

stätte der elektrometallurgischen Technik den Schleier des Geheimnisses gelüftet zu haben. Nähere Angaben über diese Arbeitsweise nebst Skizzen von Apparaten finden sich in Borchers Elektrometallurgie, II. Aufl., 1895.

Moebius hat sich jetzt auch einen neuen Apparat patentiren lassen, aus welchem das abgeschiedene Silber dauernd aus dem Fällgefässe entfernt wird (U. S. A. P. Nr. 532209 vom 8. Januar 1895).

In vorstehenden Fig. 124—127 bezeichnet *A* das Zersetzungsgefäss. Ueber die Rollen *B*, B^1, *b*, b^1 läuft ein Silberblechband *C*

als Kathode. Der Antrieb erfolgt durch die ausserhalb des Gefässes liegende Riemenscheibe *P*.

In dem Rahmen *E* liegen die Anoden *G*, güldisches Silber, auf porösen Unterlagen aus dichtem Filtertuch, porösem Thon u. dgl. In Fig. 127 ist ein derartiges Thondiaphragma als flaches Gefäss G^1 dargestellt.

Ein Band *D*, das über die Rollen *d*, d^1 läuft, ist dazu bestimmt, die Silberkrystalle von *C* aufzunehmen und in das Gefäss *R* zu werfen. Etwa haften bleibendes Metall wird von *D* durch den Abstreicher *S* entfernt. Die Rolle *d* erhält durch das Kettengetriebe *N*, *n*, *O* ihren Antrieb.

Bridgman bestimmt seinen Metallfällapparat für Silber und andere Metalle, welche in loser Form abgeschieden werden (U. S. A. P. Nr. 550403).

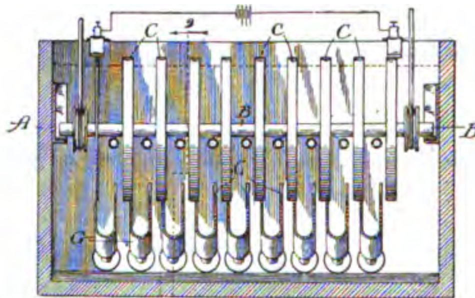


Fig. 128.

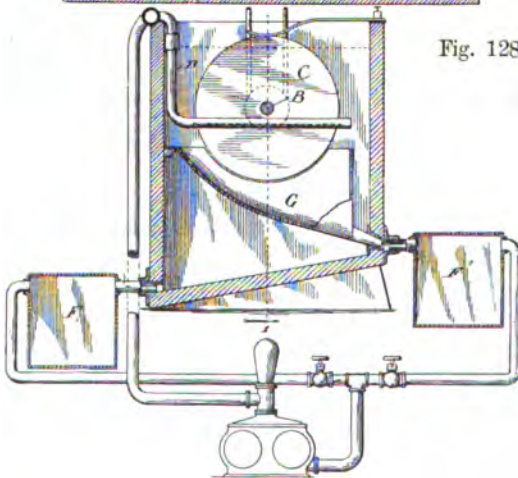


Fig. 129.

Auf die Welle *B* in dem Gefässe *A* werden isolirt die Elektroden *C* aus der zu scheidenden Legirung aufgesetzt. An die eine Seite hängt man ein Metallblech als erste Kathode in das Bad ein, während man die letzte Platte der erwähnten Legirung mit der positiven Leitung verbindet. Die zwischen beiden Endelektroden liegenden Platten werden also während des Betriebes an der einen Seite als Anoden, an der andern Seite als Kathoden fungiren.

An den Kathodenseiten nun befinden sich unter den Elektroden Taschen *G*, zur Aufnahme des durch irgend eine Abstreichvorrichtung abgestossenen Metalles. Dasselbe soll sich in dem mit der Tasche *G* verbundenen Kasten F_1 sammeln, während der Anodenschlamm vom Boden des

Gefässes *A* aus dem Kasten *F* zurückgehalten wird. Von beiden Kästen aus wird der Elektrolyt durch eine Pumpe dem Zersetzungsgefässe wieder zugeführt.

Die Elektroden werden während des Betriebes in Drehung erhalten.

Auch Dietzel hat sein durch D. R. P. Nr. 68 990 geschütztes Verfahren der Verarbeitung edelmetallreicher Kupferlegirungen (mit durchschnittlich 55 % Kupfer, 36 % Silber, 5,5 % Gold, etwas Zink, Blei, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Platin u. s. w.) verbessert, indem besonders die bequeme Einführung in den Apparat und die Fortbewegung des Materiales unterhalb des Kathodenraumes vollkommener gestaltet wird. Auf Grund der Patentschrift (D. R. P. Nr. 82 390) und besonders von Privatmittheilungen des Erfinders ist das Verfahren eingehend in der II. Auflage von Borchers Elektrometallurgie besprochen worden.

Kupfer.

Schon in unsrem vorigjährigen Berichte über die ungünstigen Resultate der direkten Verarbeitung von kupferhaltigen Erzen und Kupferstein wiesen wir darauf hin, dass es der Firma Siemens & Halske gelungen zu sein schiene, die der früheren Einführung dieses Verfahrens entgegenstehenden Schwierigkeiten zu beseitigen. Heute können wir nach Privatmittheilungen genannter Firma hinzufügen, dass eine Anlage dieses Systemes in Peña de Hierro in Spanien, eine andere in Süd-Tyrol in Einrichtung begriffen ist. Eingehendere Mittheilungen sind uns in Aussicht gestellt.

Ein schwacher Punkt sowohl des Siemens'schen, wie des Hoepfner'schen Verfahrens bestand in der Nothwendigkeit von Diaphragmen. Die Lösung dieser Frage scheint aber durch einen interessanten Versuch von Coehn gelungen zu sein. Nach seiner Mittheilung an die Zeitschrift für Elektrochemie (1895, II, S. 25) beobachtete er bei der Elektrolyse von Kupferchlorürlösungen bei niedriger Stromdichte, dass das an der Anode entstehende Chlorid in Form einer spezifisch schwereren Lösung innerhalb des Zersetzungsgefässes zu Boden sank, und, sich hier sammelnd, eine allmählich wachsende Schicht bildete. War nun die Kathode so lang, dass sie in diese Schicht eintauchte, so wurde innerhalb der letzteren Kupfer an der Kathode gelöst. Mit umstehend abgebildetem Apparate (Fig. 130) aber gelang die Kupferabscheidung ohne Diaphragma in befriedigenster Weise.

Gegenüber einer langen Kohlenanode ist eine nur etwa halb so lange Kupferblech-Kathode aufgehängt. Die Kupferlösung wird dem tiefen Elektrolysirgefässe oben zugeführt, während die an der Anode niederfliessende Chloridlauge durch ein Heberohr ständig vom tiefsten Punkte der Sammelrinne abgezogen wird. Bei einer Stromdichte von 20 Ampère per Quadratmeter Kathodenfläche entsprach die Kupferfällung in Bezug auf Qualität und Quantität allen An-

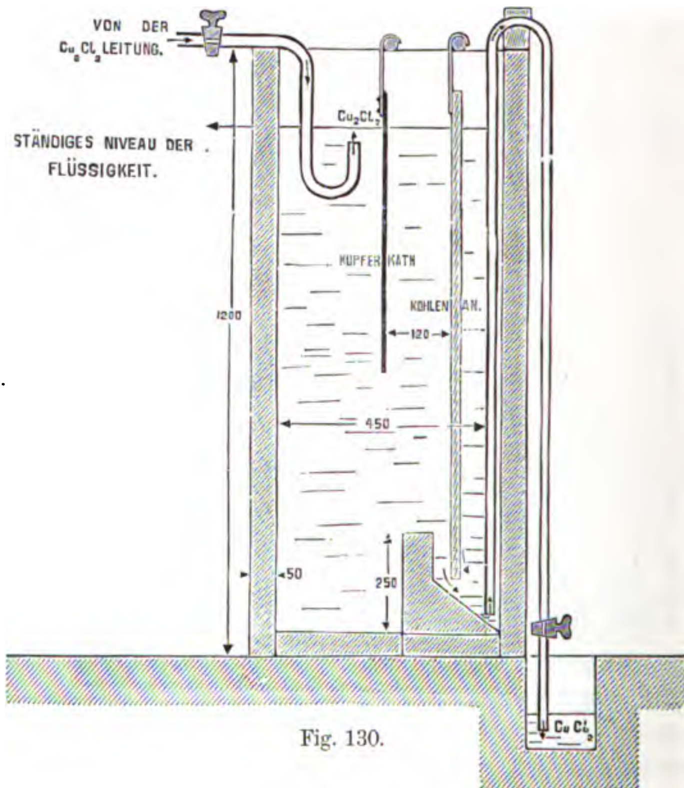


Fig. 130.

forderungen. Die erforderliche elektromotorische Kraft betrug unter diesen Bedingungen kaum ½ Volt.

Für die europäischen elektrolytischen Kupferraffinerien sind die Aussichten nicht besser geworden wie im Vorjahre; die amerikanischen dagegen fahren fort ihre Anlagen zu vergrössern, so liefert die Raffinerie der Boston Montane Co. in Amerika, welche ursprünglich für eine monatliche Leistung von 360 000 kg Reinkupfer berechnet war, jetzt mit geringer Erhöhung der Betriebskosten das Doppelte dieses Betrages.

Zu Smeinogorok (Tomsk, Sibirien) ist ebenfalls eine neue Anlage entstanden, welche aber, wie wir aus einem Berichte von L'industrie électrique schliessen müssen, nach ziemlich alten Plänen angelegt zu sein scheint.

Es ist eigenthümlich, dass die bedeutsamste Erfindung auf dem Gebiete der elektrolytischen Kupferraffination weder patentirt worden ist, noch sonst bis vor kurzem öffentliche Anerkennung gefunden hat. Die von den Inhabern der Firma Gebrüder Borchers, den Herren H. und K. Borchers in Goslar a/Harz ausgearbeitete Neuerung besteht in erster Linie in einer gerade für diesen Zwecke idealen Laugenzirkulationsvorrichtung. Es wurde in die Elektrolysirbottiche ein rechtwinklig gebogenes, an beiden Enden offenes Bleirohr eingesetzt, dessen horizontal liegender Schenkel unterhalb des Anodenschlamm-Sammeltellers von der Mitte des Bottichs bis zur Seitenwand führte. Hier stieg der andre Rohrschenkel senkrecht in die Höhe, bis sein offenes Ende eben aus dem Flüssigkeitsspiegel hervortrat. In diesen Schenkel des Bleirohrs und zwar bis etwa zur Mitte des ersteren war ein dünnes, spitz ausgezogenes Glasrohr eingeführt, durch welches ein feiner Luftstrahl in die Flüssigkeitssäule eingeblasen wurde. Dadurch nun, dass sich die Luft in Form feiner Bläschen der oberen Flüssigkeitsschicht mittheilte, wurde diese leichter, sie wurde durch die schwerere durch das untere Ende des Bleirohres mit ihr kommunizirende Badflüssigkeit in die Höhe geschoben, lief über den Rohrrand wieder in das Bad hinein und so entstand eine lebhafte und doch gleichmässig ruhig verlaufende Flüssigkeitszirkulation. Die Lauge läuft nicht mehr durch die ganze Gefässreihe. Jeder Elektrolysirbottich wird zu Beginn des Betriebes gefüllt und nach Bedarf, unabhängig von den anderen, entleert. Das bedeutet eine Vereinfachung der Anlage und des Betriebes, die nicht hoch genug geschätzt werden kann.

Ein weiterer Vorzug dieser Arbeitsweise liegt in der überraschenden Reinerhaltung der Laugen, die trotz der Verwendung von Luft und der Fällung einzelner Verunreinigungen vollständig klar bleibt, was beim Fahnden auf Stromleitungsfehler im Bade von hoher Wichtigkeit ist. — Es sei hier ein Missverständniss berichtigt, welches sich bei der Erörterung der Kupferraffination in Borchers Elektrometallurgie eingeschlichen hatte, indem gesagt wurde, dass auch Arsen und Eisen in Folge der oxydirenden Wirkung der Luft hier gefällt würden. Das geschieht thatsächlich erst während der Reinigung der Laugen ausserhalb des Bades, nachdem sich zu viele Verunreinigungen angesammelt haben. Doch ist diese Arbeit viel

weniger häufig nöthig als früher, trotzdem man Anodenkupfer mit bis zu 1,4 % As verarbeitet hat; sie gestaltet sich ausserdem wesentlich einfacher als früher, da man in vielen Fällen nur genöthigt ist, die abgesetzten Laugen durch Kupferoxyd haltiges Material zu neutralisiren, um sie direkt wieder verwendbar zu machen. Hierbei erhält man ausserdem noch einen Ueberschuss an Kupfersulfatlösung, den man durch Eindampfen und Krystallisiren in verkäuflichen Vitriol überführt.

Der bedeutendste Erfolg dieser Neuerung aber war die Möglichkeit, trotz Verwenduug verhältnissmässig unreinen Anodenkupfers mit der doppelten bis dreifachen Stromdichte der bisherigen zu arbeiten. In solchen Fällen, die mit Rücksicht auf die Beschaffenheit des Anodenkupfers früher nur eine Stromdichte von 30 Ampère per qm zuliessen, konnte man bis auf 100 A. per qm gehen. Wo reinere Kupfersorten vorliegen, hat man die Stromdichte von 50 A. bis auf 150 oder 200 A per qm steigern können.

Die Vortheile, welche in dieser Aenderung liegen, werden von jedem praktischen Elektrometallurgen auf den ersten Blick gewürdigt werden. Eingehend sind dieselben, ergänzt durch grosse Einzelskizzen, sowie Uebersichtspläne in Borchers' Elektrometallurgie (II. Auflage, 1895, S. 184—189) besprochen.

La Société l'Électrolyse begründet ihre „Erfindung" zur Herstellung dichten Kupfers (Engl. P. Nr. 25 145 von 1894) durch einige nicht ganz zutreffende Behauptungen: Bisher sei es nicht möglich gewesen, ein direkt brauchbares, billiges Kupfer herzustellen, da man nicht im Stande gewesen sei mit grösseren Stromdichten als 60 bis 80 Ampère per qm zu arbeiten. Bekanntlich arbeiten bessere Raffinerien schon seit Jahren mit der doppelten Stromdichte. Nach Ansicht der Erfinder aber wird bei so hoher Stromdichte ein nicht an der Kathode haftendes pulveriges Metall erhalten.

Diese eingebildeten Krankheiten zu heilen, wird eine sich drehende Kathode mit Reibvorrichtung empfohlen.

Prinzipielle Neuerungen sind also in der Patentschrift nicht zu entdecken. Abbildung und Beschreibung finden sich in der Zeitschrift für Elektrochemie (1895, II.).

Zink.

Die Frage der elektrolytischen Zinkgewinnung ist ja unter bestimmten Voraussetzungen ihrer Lösung ziemlich nahe, doch kommen bis jetzt die eigentlichen Zinkerze zur Verarbeitung noch nicht in Betracht. Man beschränkt sich lediglich auf zinkführende Kiese bezw. deren Abbrände und auf blendische Bleiglanze.

In Duisburg sind aus der Versuchsanstalt der Gewerkschaft Sicilia und Siegena die Elektrochemischen Zinkwerke entstanden, welche die Verarbeitung zinkhaltiger Siegener Kiesabbrände auf Zink und verhüttbares Eisenoxyd beabsichtigen. Das Verfahren ist nicht bekannt gegeben; ein regelmässiger Betrieb findet noch nicht statt. Immerhin sind diese Werke, deren Versuche von Herrn Prof. Dieffenbach-Darmstadt geleitet wurden, auf dem Gebiete der Zinkelektrolyse am weitesten vorgeschritten.

Eine andre Firma (E. Matthes & Weber) steht im Begriff, ebenfalls eine Anlage in Duisburg einzurichten, und zwar, wie aus einem derselben Firma ertheilten Patente (D. R. P. Nr. 84 579) hervorgeht, zum Zwecke der Zink- und Chlorgewinnung. Nach der Patentschrift sollen sulfidische Erze, Kiesabbrände oder sonstige Rückstände unter Zuschlag von Kochsalz chlorirend geröstet werden. Da bei diesem Verfahren die Bildung von Sulfaten unvermeidlich ist, will man die aus dem Röstprodukte erhaltene Lauge mit Chlorcalcium haltigen Abfalllaugen aus dem Ammoniaksodaprozesse in lösliche Chloride und Gyps umsetzen. Die geklärte und konzentrirte Lauge soll nun, nach Abscheidung anderer Metalle, nach bekannten Fällungsmethoden elektrolysirt werden. Die nach der elektrolytischen Abscheidung der grösseren Menge des Zinks verbleibende zinkhaltige Kochsalzlauge dient wieder als Zuschlag für neues Röstgut.

Auf so bekannte Reaktionen ein Patent zu erhalten, zeugt jedenfalls von hoher Geschicklichkeit des betr. Patentanwaltes. Es erfordert aber noch grössere Geschicklichkeit seitens eines Elektrochemikers, auf diesem Wege wirklich gutes Zink zu erhalten.

Die Vorschläge zur Vorbereitung von Zinkchloridlösungen zur Elektrolyse nach Brock, Wareïng und Hurter (Engl. P. Nr. 22826 u. Nr. 22827 von 1894) beruhen auf Reaktionen, welche jedem Studirenden der Chemie in den ersten Semestern bekannt geworden sein müssen.

In Führfurt (a. d. Lahn) ist man bemüht, das Verfahren von Hoepfner in den Grossbetrieb zu übertragen. Nach einem neueren Patente (Engl. P. Nr. 11 724 von 1894) will H. das Zink aus Galmei durch Umsetzung des Carbonates mit Chlorcalcium und Elektrolyse des entstehenden Zinkchlorides erhalten.

Zu diesem Zwecke wird eine hinreichend konzentrirte Lösung von Chlorcalcium mit dem pulverisirten Erze gemischt und unter Druck erhitzt:



$$ZnCO_3 + CaCl_2 = ZnCl_2 + CaCO_3.$$

Die erhaltene Zinkchloridlösung wird nach bekannten Methoden von etwa vorhandenen elektropositiveren Metallen befreit, um dann

mit unlöslichen Anoden elektrolysirt zu werden. Wenn die Lösung zinkarm wird, fällt man die letzten Metallmengen als Hydrat durch Kalk aus. Die beim Auswaschen des Umsetzungsrückstandes, $CaCO_3$, fallenden dünnen Laugen sollen in Dampfkesseln unter Erzeugung des zum Maschinenbetriebe nöthigen Dampfes konzentrirt werden! Ueber das Material, aus welchem derartige Kessel zu konstruiren wären, ist nichts gesagt. Eisen und Kupfer sind ausgeschlossen.

Statt des Chlorcalciums kann auch Carnallit Verwendung finden. Das in diesem Falle nebenbei gewinnbare Chlorkalium soll zur Fabrikation von Chlorat aus dem bei der Elektrolyse frei werdenden Chlor Verwendung finden.

Wie hier für die zinkhaltigen Kiese, bezw. Kiesabbrände, so bemüht man sich in Broken-Hill (Neu Süd-Wales, Australien) und in Nevada (Vereinigte Staaten Nordamerikas) für die zinkischen Bleiglanze eine geeignete Arbeitsweise ausfindig zu machen. Im Allgemeinen ist ja der Weg, bei welchem eventuell die Elektrolyse mitzuwirken hätte, ziemlich genau vorgezeichnet und hätte zu bestehen in

1. Oxydirendem Rösten bei niedriger Temperatur;

2. Vervollständigung der bereits durch Röstung theilweise erreichten Ueberführung von Zinkoxyden in Sulfat durch Behandlung des Röstproduktes mit Schwefelsäure oder mit Schwefeldioxyd und Luft;

3. Auslaugen des Zinksulfates;

4. Verarbeitung der Zinksulfatlauge auf Zinkvitriol oder Zink (durch Elektrolyse);

5. Verarbeitung des Laugerei-Rückstandes auf Werkblei;

6. Entsilberung des Werkbleies unter Gewinnung von Weichblei und Silber.

Ob sich alle diese Arbeiten glatt in den Grossbetrieb übertragen lassen, ist eine wohl noch nicht ganz gelöste Frage. Es werden sowohl gegen Punkt 2, wie gegen Punkt 4 Bedenken erhoben. Letzteren Punkt betreffend soll übrigens die Thatsache festgestellt sein, dass die Firma Siemens Brothers & Co. (Londoner Haus der Firma Siemens & Halske) sich erboten hat, aus der Sulfatlösung das Zink bei einem Kostenaufwande von 72 Mk. per Tonne Metall elektrolytisch zu fällen, so dass die Fällungskosten des Zinks sich einschliesslich der Patentgebühren auf 92 Mk. stellen würden.

Es möge daher auf ein englisches Patent dieser Firma hingewiesen sein. In der Patentschrift Nr. 13434 von 1895 sagen die Erfinder, dass Zink aus unreinen, alkalischen oder stark sauren

Elektrolyten leicht schwammförmig ausfällt, und wollen auch unter diesen Bedingungen eine Schwammbildung durch eine das bisher übliche Maass weit überschreitende Laugenbewegung gänzlich beseitigen. Diese Laugenbewegung soll durch Einblasen von Luft in die Elektrolysirgefässe erreicht werden; sie glauben, dass die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffs auf die Verunreinigungen an dem besseren Resultate wesentlichen Antheil hat.

Aus den Figuren 131—134 ist die Anordnung der Laugenbewegungsvorrichtungen ersichtlich.

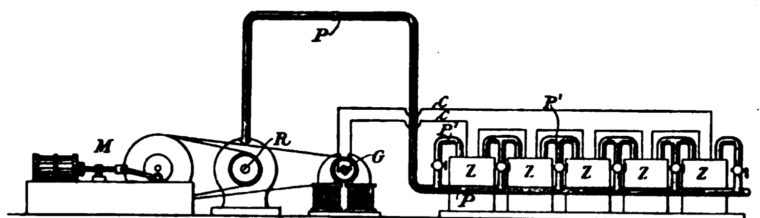


Fig. 131.

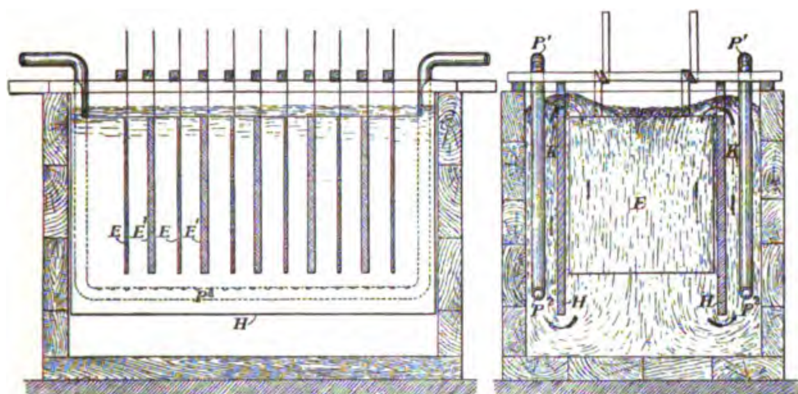


Fig. 132. Fig. 133.

Die Elektrolysirgefässe Z sind in der üblichen Art durch Leitungen C mit einer Dynamo G verbunden, die von dem Motor M ihren Antrieb erhält. Von dem Motor aus erhält auch das Gebläse R seinen Antrieb. Auch letzteres steht durch Rohrleitungen P und deren Zweigrohre P^1 mit den Zellen Z in Verbindung.

Als Kathoden sind Zinkplatten E, als Anoden Kohlenplatten E^1 oder andere durch Sauerstoff wenig beeinflusste Platten in die Zellen eingehängt.

Zu beiden Seiten der Elektrodenreihen sind Holzwände $H H$ so in die Zellen eingesetzt, dass sie nicht ganz bis auf den Boden

und auch nicht ganz bis an den Flüssigkeitsspiegel hinanreichen. In den so geschaffenen Abtheilungen *K* führen die Rohre P^1 hinab bis zu den mit feinen Oeffnungen versehenen Rohren P^2.

Die Arbeitsweise ist nun folgende: Die Zinkerze werden zum Zwecke der Bildung von Oxyd abgeröstet. Letzteres wird am besten mit Hülfe von Schwefelsäure gelöst. Nach erfolgter Reinigung der Lösung wird dieselbe in die Zellen *Z* eingeleitet. Mit dem elektrischen Strome wird nun gleichzeitig Luft in die Zellen eingeführt. Die in den Abtheilungen *K* aufsteigenden Luftblasen veranlassen ein Steigen der Flüssigkeit, welche sich nun von beiden Seiten aus in den Elektrodenraum ergiesst. — Die Stromdichte soll bei dieser Arbeitsweise 50 Ampère per Quadratmeter Kathodenfläche betragen. Bei folgenden Dimensionen der Kathoden: Länge 1 m, Weite 0,7 m, ge-

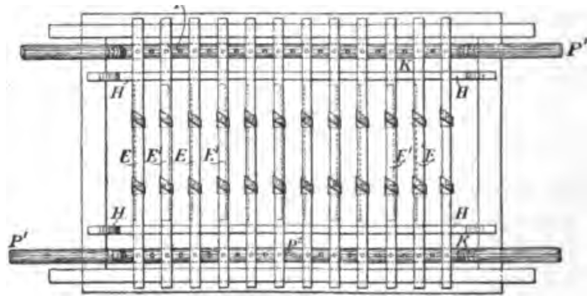


Fig. 134.

nügte eine Luftmenge von 1,3 Kubikmeter stündlich auf jede Kathode berechnet.

Die Zinklauge wurde in einer Stärke von 10° Bé und mit einem Säuregehalt von 5 bis 10 g Schwefelsäure im Liter angewandt. Da sich während der Elektrolyse der Säuregehalt der Lösung vergrössert und der Zinkgehalt verringert, so lässt man die Lauge fortwährend zwischen den Elektrolysirgefässen zirkuliren, um die zulässige Acidität nicht zu überschreiten.

Wenn die Erfinder behaupten, dass der Luftsauerstoff die Schwammbildung verhüte, so sei auch auf die gegentheiligen Behauptungen von Mylius und Fromm verwiesen, über deren gewiss interessante Untersuchungen wir gleich berichten werden. Wenn also nach diesem Verfahren gute Resultate erzielt werden, so ist eher anzunehmen, dass die überaus lebhafte Laugenbewegung nachtheilige Oxydationswirkungen durch die etwa an der Anode auftretende und in

die Lauge hinein diffundirende Ueberschwefelsäure beseitigt oder die Bildung dieser Säure und ihrer Salze ganz verhindert.

Bezüglich der Art der Laugenbewegung vergl. auch das unter Kupfer Gesagte.

Ein anderes ebenfalls für die Verarbeitung der Broken-Hill- und der Nevada-Erze bestimmtes, in letzter Zeit viel genanntes Verfahren von Ashcroft (U. S. A. P. Nr. 546873 vom 24. September 1895) setzt sich aus folgenden Arbeiten zusammen:

1. Oxydirendes Rösten der Erze zur Ueberführung des Zinksulfides in basisches Sulfat und Oxyd.

2. Auslaugen des Röstproduktes mit Ferrisalzlösungen, denen auch Chloride oder Sulfate der Alkalien oder des Magnesiums beigemischt sein können. Das Ferrisalz setzt sich dabei mit dem Zinkoxyde in folgender Weise um:



$$3\,ZnO + Fe_2Cl_6 + 3\,H_2O = 3\,ZnCl_2 + Fe_2(HO)_6.$$

Gleichzeitig sich bildendes Bleichlorid setzt sich mit in den Laugen vorhandenen Sulfaten zu Bleisulfat um.

3. Elektrolyse der erhaltenen Laugen und zwar in zwei von je drei Gefässen mit Eisenanoden:



$$2\,ZnCl_2 + Fe_2 = 2\,FeCl_2 + Zn_2,$$

in einem Gefässse dagegen mit unlöslichen Anoden:



$$ZnCl_2 + 2\,FeCl_2 = Fe_2Cl_6 + Zn.$$

Wie die Ausführung des Verfahrens gedacht ist, geht aus den Figuren 135—137 hervor.

Zur Laugerei dienen runde Bottiche *E* mit Rührvorrichtungen *F*. Letztere besteht aus einer Reihe von Schaufeln oder Zinken *G*, welche durch einen mit Antriebsscheibe *J* versehenen Rahmen *I* gedreht werden können.

Die Elektrolysirgefässe A^1 bis A^9 sind so angeordnet, dass drei getrennte Flüssigkeitsströme das System durchfliessen. Sie stehen mit den Sammelbehältern B^1 bis B^6 in Verbindung. Jedes Elektrolysiergefäss wird durch Diaphragmen *C* aus Filtertuch oder anderem geeigneten Materiale in eine Anzahl von Zellen getheilt, von denen jede mit einem Flüssigkeitszuflussrohre und einem Trichter *D* versehen ist. Letztere mündet nahe dem Boden der Zelle, während ein Ablaufrohr E^1 nahe dem oberen Rande eingesetzt ist. Die Gefässe A^1 bis A^8 enthalten je drei Eisenanoden *M* und je zwei Zinkanoden *K*, während die Gefässe A^1 bis A^9 je drei Kohleanoden *M* und je zwei Zinkkathoden *K* enthalten. In allen Gefässen sind die gleichnamigen Elektroden parallel geschaltet, während die ganze Reihe der Elektrolysatoren hinter einander geschaltet ist. Vom Sammel-

behälter B^1 aus führen Rohrleitungen nach den Kathodenzellen der oben in den Reihen stehenden Gefässe A^1, A^4, A^7. Die Ueberlaufrohre derselben Zellen führen die Flüssigkeit in die Zulauftrichter der Kathodenbehälter A_2, A_5, A_8, von wo aus der Elektrolyt schliesslich in derselben Weise den Kathodenzellen der Behälter A^3, A^6, A^9 zugeführt wird, um von hier aus in den Sammelbehälter B_2 einzufliessen. Vom Sammelbehälter B_3 aus führen Rohrleitungen zu den Anodenräumen der Gefässe A^1 und A^4. Ganz wie vorher beschrieben, fliesst der Elektrolyt auch in diesen beiden Reihen durch die Anoden-

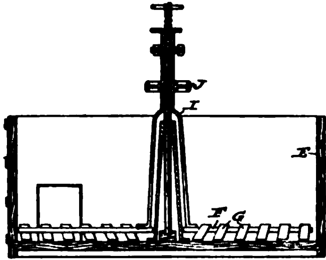


Fig. 135.

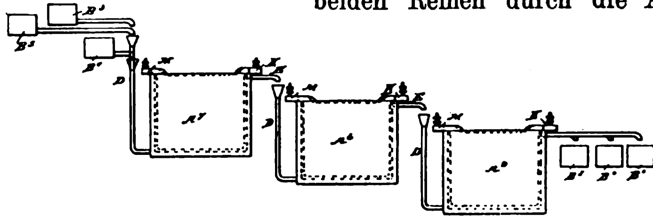


Fig. 136.

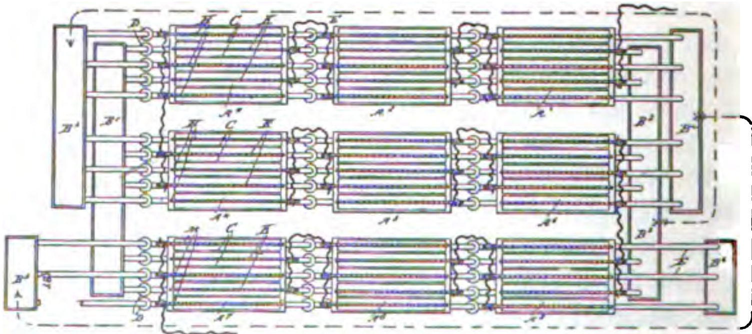


Fig. 137.

räume der Gefässe A_2 und A_5, dann der Gefässe A_8 und A_6, schliesslich in den Sammelbehälter B^4. Von B^5 aus werden nur die Anodenräume der Gefässreihe A^7, A^8, A^9 nach einander mit Lösung versorgt, die sich dann in dem Behälter B^6 wieder sammeln.

Der erste Flüssigkeitsstrom, welcher durch die Anodenzellen sämmtlicher Gefässe geführt wird, ist frisch hergestellte, eisenfreie

und nöthigenfalls noch gereinigte zinkreiche Lauge. Nachdem sich dieselbe in B^2 gesammelt hat und ganz oder theilweise nach B^3 gehoben ist, fliesst sie in der oben beschriebenen Weise durch die mit Eisenanoden versehenen Anodenräume der beiden ersten Gefässreihen. Sie nimmt hier Eisen auf, das aber fast ausschliesslich als Ferrosalz in Lösung geht. Dieses endlich wird auf dem Wege durch die mit unlöslichen Anoden versehenen Zellen der letzten Reihe in Ferrisalz verwandelt, das nun zum Auslaugen frischen Röstproduktes Verwendung findet.

Wo bis jetzt einigermassen ermuthigende Erfolge erzielt worden sind, da ist man stets ängstlich darauf bedacht gewesen, Eisensalze aus den Lösungen fern zu halten; sie können, wie aus den Untersuchungen von Mylius und Fromm hervorgeht, nur nachtheilig wirken. Hier aber verfällt man wieder in den von anderen Elektrometallurgen längst erkannten Fehler. Das Verfahren kann sich in seiner jetzigen Form nie Eingang in die Praxis verschaffen.

Da, wo es auf die Zerlegung leicht erhältlicher Sulfatlaugen ankommt, würde jedenfalls Lindemann's Verfahren (D.R.P. Nr. 81640 vom 11. Nov. 1894) vorzuziehen sein, nach welchem Zinksulfatlösungen unter Zusatz von gefälltem Zinksulfid elektrolysirt werden. Der wesentlichste Theil dieser Patentschrift lautet:

Eine konzentrirte, wässerige Zinkvitriollösung von 37 bis 38° B., entsprechend 50% $ZnSO_4 + 7\,aq$, welche keine durch metallisches Zink fällbaren Metalle enthalten darf, bezw. von diesen zuvor befreit werden muss, wird in einem mit Blei ausgekleideten, kubischen Holzgefäss, das später auch als Zersetzungszelle dienen kann, zunächst mit Schwefelwasserstoff gründlich gesättigt, wodurch ein beträchtlicher weisser Niederschlag von Schwefelzink entsteht, welcher sich nach einiger Zeit zu Boden setzt. Sobald das Volumen dieses Niederschlages sich nicht mehr merklich verändert und etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ vom Rauminhalte des Behälters einnimmt, hebert man die über demselben befindliche saure Lauge ab und neutralisirt sie später auf bekannte Weise mit zinkoxydhaltigen Nebenprodukten aus dem Schmelzhüttenprozess, wie zinkische Ofenansätze (Ofengalmei) oder Flugstaub. Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass schädliche Bestandtheile von der Lauge aufgenommen werden können, welche vor dem Gebrauch durch Zink wieder zu entfernen sind; denn von der Reinheit der Zinksulfatlauge ist auch die Reinheit des elektrolytischen Produktes abhängig. Geringe Mengen von Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltvitriol wirken jedoch bei der Elektrolyse nicht nachtheilig und und sind ohne Einfluss auf die Qualität des Zinks.

Auf den Schwefelzinkniederschlag in der Zelle bringt man nun neutrale Zinkvitriollösung von obiger Konzentration, welche immer in genügender Menge vorhanden sein muss, und vertheilt den Niederschlag durch Umrühren gleichmässig in der Flüssigkeit. Alsdann hängt man in das so vorbereitete Bad die aus gewalztem Raffinatblei zugeschnittenen Elektroden. Dieselben sind mit schmalen, bandförmigen Bleistreifen versehen, um sie mit der Stromleitung in Kontakt bringen zu können. Die Anoden sind aus stärkeren, etwa 4 mm dickem Blei hergestellt und mit dem positiven Pol der Dynamomaschine leitend verbunden; ihre Entfernung von einander beträgt 10 cm. In den Zwischenräumen, möglichst gleich weit von jeder Anode entfernt, hängen die aus schwächerem Blei hergestellten, mit dem negativen Pol der Maschine in Kontakt gebrachten Kathoden, deren Ränder vor dem Einhängen zweckmässig mit Asphaltlack bestrichen sind, um den Zinkniederschlag, nachdem derselbe eine Stärke von 1 bis 1,5 mm erreicht hat, bequemer abnehmen zu können. Später werden die Bleikathoden durch die elektrolytischen, an den Rändern gleichmässig beschnittenen Zinkniederschläge ersetzt.

Während der Elektrolyse muss der Niederschlag im Bade bisweilen aufgewirbelt werden, was im Grossbetriebe wohl am besten durch Zirkulation der Lauge zu erreichen ist; denn die gute Beschaffenheit der Zinkausscheidungen wird vorzugsweise bedingt von dem im Elektrolyt suspendirten Schwefelzink.

Die Anoden werden bei diesem Prozess allmählich an der Oberfläche in Bleisuperoxyd verwandelt, welches von selbst abblättern würde, wenn man es nicht vorzieht, sie von Zeit zu Zeit aus dem Bade zu nehmen, mit Wasser abzuspülen und von der dunkeln lockeren Oxydschicht zu befreien, eventuell sie durch neue Bleiplatten zu ersetzen.

Wie bereits erwähnt, ist das in der Lauge fein vertheilte Schwefelzink von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des ausgeschiedenen Metalls und bewirkt, dass sich dasselbe in tadelloser, fester Form niederschlägt; es verhindert jedoch nicht, dass während des elektrolytischen Prozesses der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure beständig zunimmt, bis schliesslich eine Grenze erreicht ist, bei welcher kein Zink mehr ausgeschieden wird, weil durch den in der Zelle auftretenden Polarisationsstrom die Wirkung des Hauptstromes geschwächt wird. Dieser Punkt trat ein, als das Bad im Liter 55 bis 56 g freie Säure (H_2SO_4) enthielt, und zwar bei einer Stromdichte von 108,5 Ampère pro Quadratmeter Kathodenfläche. Bevor diese äusserste Grenze jedoch erreicht ist, nimmt man sämmt-

liche Kathoden aus dem Bade und bringt sie unter Wasser, um sie von der Lauge und anhängendem Schwefelzink zu reinigen.

Die saure Lauge lässt man zum Absetzen des Niederschlages in ein Klärbassin fliessen, beschickt die Zelle wieder mit neutraler Zinksulfatlösung und Schwefelzink und lässt bei eingehängten Elektroden den Strom aufs Neue wirken.

Nach und nach erleidet auch das Schwefelzink im Bade und zwar in Folge der Einwirkung der frei gewordenen Säure eine Zersetzung, ohne dass dabei jedoch nennenswerthe Mengen von Schwefelwasserstoff in die Luft entweichen, welche die Gesundheit der Arbeiter schädigen könnten. Der Niederschlag verändert zunächst seine physikalischen Eigenschaften, er nimmt eine gelbliche Färbung an, wird dichter und schwerer und setzt sich in Folge dessen auch rascher zu Boden. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird schliesslich alles Schwefelzink verbraucht unter Zurücklassung einer schmutzig gelb gefärbten Schicht von Schwefel auf der Oberfläche des Bades.

Das Auftreten des Schwefels erklärt sich aus dem Umstande, dass bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden an diesen stets aktiver (ozonisirter) Sauerstoff auftritt, welcher zum Theil das Blei der Anode oberflächlich in Superoxyd verwandelt, zum Theil auf den aus der Zersetzung des Schwefelzinks hervorgehenden Schwefelwasserstoff wirkt und Schwefel abscheidet.

Man muss daher dem Bade von Zeit zu Zeit frisches Schwefelzink zusetzen oder kann auch den elektrischen Strom auf die anfangs schwach saure Zinkvitriollösung nur so lange wirken lassen, als der Widerstandsfähigkeit des Schwefelzinks gegenüber der in der Lauge frei werdenden Säure entspricht. Für diese ergiebt sich ein Anhaltspunkt bei der Darstellung des Niederschlages durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 50prozent. Zinksulfatlösung. Die Fällung hört auf, wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit ca. 18 g freie Säure im Liter enthalten sind; dieselben entsprechen aber rund 12 g Zink, mithin wird man aus 1 cbm neutraler, mit Schwefelzink gemengter Lauge dieselbe Anzahl Kilogramm Zink durch Elektrolyse gewinnen können, bevor man nöthig hat, die Lauge zu wechseln. Setzt man aber den Prozess weiter fort, so lässt sich — allerdings auf Kosten des beigemengten Schwefelzinks — aus 1 cbm neutraler Lauge mindestens die dreifache Menge Metall reduziren, da nach obigem die äusserste Grenze der Acidität erst bei 56 g im Liter erreicht ist.

Entscheidet man sich für das letztere, so ist es nöthig, immer einen genügenden Vorrath von Schwefelzink zu haben, zu dessen

Darstellung man auch vortheilhaft schwächere Laugen verwenden kann, wie solche zur Nachlaugung zinkarmer Rückstände erfolgen, nur müssen dieselben ebenfalls durch Behandlung mit metallischem Zink von etwa darin enthaltenen schädlichen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe zuvor gereinigt werden.

Bezüglich der Reinheit des elektrolytischen Produkts wird bemerkt, dass durch die chemische Analyse ausser Spuren von anhaftendem Schwefelzink, dessen Fernhalten durch gründliches Bürsten und Abspülen der Platten jedenfalls auch zu ermöglichen sein wird, keine fremden Bestandtheile darin nachgewiesen werden konnten, ein Umstand, welcher die Rentabilität des Verfahrens im Grossbetriebe sicher noch erhöhen würde.

Die Stromdichte bei den Versuchen betrug, wie bereits oben bemerkt, 108,5 Ampère pro Quadratmeter.

Eine, obwohl nicht für die Zwecke der technischen Zinkgewinnung ausgeführte, sehr eingehende Untersuchung von Milius und Fromm (Z. f. anorgan. Chemie 1895, Bd. IX, S. 144) enthält so zahlreiche auch für die Praxis beherzigenswerthe Winke, dass wir auch von dieser Arbeit einen grossen Theil hier in wörtlicher Wiedergabe registriren zu müssen glauben. Der Zweck der Untersuchungen war die Feststellung der Bedingungen für die Herstellung absolut reinen Zinkes, ohne Rücksicht auf die Herstellungskosten.

Mit Destillations- und Krystallisationsprozessen haben die Herren Experimentatoren nicht den gewünschten Erfolg erzielt, haben aber durch elektrolytische Raffination von Zink in wässrigen Sulfatlösungen als Elektrolyten und darauf folgende Sublimation des absichtlich in schwammigem Zustande abgeschiedenen Reinzinks im Vakuum ein Metall mit 99,999 % Zn erhalten.

Bei der einfachen elektrolytischen Fällung des Zinks aus elektrolysisch gereinigten Sulfatlösungen unter Benutzung unlöslicher Anoden entstand stets platinhaltiges Zink.

Zur elektrolytischen Reinigung von Zinksulfatlösung wurde die zuvor von Eisen befreite Lösung zwischen Platinelektroden mit einem schwachen Strome elektrolysirt. Die elektromotorische Kraft wurde aber doch so gross gewählt, dass Zink mit den negativeren Metallen an der Kathode gefällt werden konnte. An der Anode schieden sich Bleisuperoxyd mit Spuren von Eisenoxyd ab. Die Lösung wurde während der Elektrolyse durch eingestreutes und zuweilen aufgerührtes Zinkoxyd neutral gehalten; sie erwies sich als rein, sobald sich an einer blanken Ersatz-Anode, die von Zeit zu eingetaucht wurde, kein Superoxyd mehr abschied. Bei Versuchen

mit 5 kg Lösung, Elektroden von je 1 qdm Oberfläche und einer Stromstärke von 0,1 Amp. erforderte die Reinigung 4—5 Tage.

Zur Abscheidung von Zink aus Sulfatlösungen, wobei, wie schon oben erwähnt, platinhaltiges Metall erhalten wurde, wählte man folgende Arbeitsbedingungen:

In einen viereckigen Glaskasten sind zwei mit Seidentaffet bespannte Rahmen aus Hartgummi mit Wachskitt fest eingekittet, so dass das Gefäss drei schmale durch Diaphragmen getrennte Kammern enthält. Dieselben sind mit 40prozent. Zinksulfatlösung gefüllt. Das mittlere Fach nimmt die Kathode aus Zinkblech auf, während zwei Anoden aus Platinblech in den beiden seitlichen Fächern Platz finden. In die letzteren wird ausserdem eine beliebige Menge gereinigtes Zinkoxyd geworfen. Während nun die Elektrolyse mit einer Stromdichte von etwa 1,5 Ampère pro qdm Kathodenfläche vor sich geht, findet die in den Anodenabtheilungen auftretende Säure zur Neutralisation stets ausreichende Mengen Zinkoxyd vor.

Bei der Durchlässigkeit der Diaphragmen würde auch die in dem Kathodenraum vorhandene Lösung leicht neutral oder gar basiisch werden. Man kann dies leicht verhindern, indem man auch hier ein kleines Platinblech anbringt, welches mit den Anodendrähten verbunden wird; eine leichte Sauerstoffentwicklung sorgt dann dafür, dass die Lösung an der Kathode immer ein wenig sauer bleibt, was für die Form des niederfallenden Zinks günstig ist. Der Apparat entspricht dann der schematischen Fig. 138.

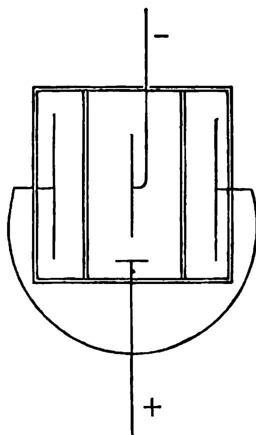


Fig. 138.

Um das Zinkoxyd in der anodischen Lösung herumzuwirbeln, bedarf es eines Rührwerks.

Für unsere Versuche in kleinem Maassstabe hat sich folgende einfache Vorrichtung (Fig. 139 u. 140) gut bewährt. In den Anodenräumen befinden sich je eine oder zwei unten offene centimeterweite senkrechte Glasröhren, welche mit einem kugeligen Gefäss von etwa 200 ccm Inhalt in Verbindung stehen. Dasselbe läuft nach unten zu in ein ca. 0,4 cm weites und ca. 40 cm langes Rohr aus, welches in einen Cylinder mit wenig Wasser taucht. Das Kugelgefäss steht mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Tritt dieselbe in Thätigkeit, so wird die Flüssigkeit sowohl in den weiten Röhren des elektro-

lytischen Bades als in dem engen Rohr in die Höhe gesaugt, bis das Wasser im Cylinder verschwunden ist; jetzt tritt stürmisch Luft in das Rohrsystem ein, indem die Wassersäule im engen Rohr bis zur Kugel emporgehoben wird; der Druck steigt bis nahe zum Atmosphärendruck. Die Säulen der Sulfatlösung sinken plötzlich nieder und wirbeln das am Boden liegende Zinkoxyd in der Flüssigkeit umher. Es sind jetzt Druckunterschiede in den einzelnen mit Luft gefüllten Gefässen bemerkbar, welche nach einem Ausgleich streben und dahin führen, dass die Flüssigkeit in den weiteren Röhren wiederum steigt, während das Wasser aus der Kugel durch das enge Rohr in das Cylindergefäss zurücktritt, um gleich darauf wieder emporzusteigen. Das Spiel beginnt daher von neuem. Die Intervallen der einzelnen Stösse kann man mit Hülfe eines eingefügten Quetschhahnes regeln; bei unseren Versuchen benutzten wir vier bis sechs Stösse in der Minute. Diese Vorrichtung bleibt ohne Aufsicht viele Stunden hinter einander in regelmässiger Thätigkeit. Dabei finden im elektrolytischen Bade natürlich immer kleine Niveauschwankungen statt, welche aber keine weiteren Nachtheile mit sich bringen.

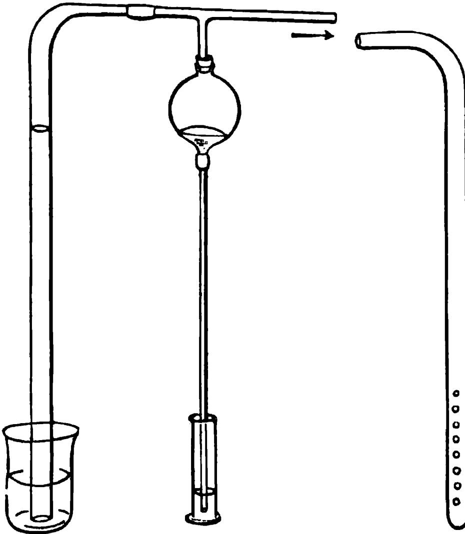


Fig. 139. Fig. 140.

Derselben Vorrichtung haben wir uns auch für den mittleren Raum bedient, um die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verdünnung eintritt, fortwährend mit der konz. Sulfatlösung zu bespülen. Die zu beiden Seiten der Kathode angebrachten Steigröhren sind unten geschlossen, aber seitlich mit einer Reihe feiner Oeffnungen versehen (Fig. 140), durch welche die Flüssigkeit aufgesaugt und bei dem Falle in kräftigem Strahl schräg gegen die Kathodenfläche geführt wird. Die Anoden- und Kathodenröhren können mit der gleichen Wasserstrahlpumpe verbunden werden.

Mit unserem Apparat, welcher gegen 500 ccm Sulfatlösung enthielt, konnten wir 500 g reines Zinkoxyd ohne Schwierigkeit zerlegen, wobei natürlich ein häufiges Nachschütten des Oxyds in die

Anodenräume erforderlich war. Das gewonnene Metall war gut krystallisirt und zinnweiss.

Der Dicke der Zinkschichten setzt nur die immer grösser werdende Rauhheit des Niederschlages eine Grenze; man wird sich in der Regel mit Schichten von wenigen Millimetern Dicke begnügen müssen.

Nach den Angaben der Litteratur[1] ist das galvanoplastisch gewonnene Zink in verdünnter Schwefelsäure unlöslich. Das nach der beschriebenen Methode erhaltene Metall entwickelt damit stürmisch Wasserstoff, obwohl es kaum Spuren der gebräuchlichen Verunreinigungen enthält. Dies erklärt sich aus der Thatsache, dass in dem Metall kleine Mengen von Platin enthalten sind, welche nur durch den elektrolytischen Angriff der Anoden dahin gelangen konnten.

Das Platin bleibt bei vorsichtiger Auflösung des Metalls in verdünnter Salpetersäure zurück und kann nach der Ueberführung in das Clorid an seinen Reaktionen erkannt werden. Die Menge Platin, welche wir aus 80 g elektrolytischen Zinks auf diesem Wege erhalten haben, mochte etwas weniger als 1 mg betragen. Auch das mit Hülfe von Ammoniak abgeschiedene Zink enthält Spuren von Platin.

Der Platingehalt des unter Anwendung von Platinanoden aus Lösungen abgeschiedenen Zinks ist zwar äusserst gering, aber immerhin genügend, das Metall unrein erscheinen zu lassen

Bei den Versuchen zur elektrolytischen Raffination des Zinks wurden unter anderen wichtigen Thatsachen auch besonders die Bedingungen der Bildung zusammenhängender Niederschläge und die Gründe der Schwammbildung zu ermitteln gesucht.

Auch der Einfluss der durchaus nicht einfachen Vorgänge an Zinkanoden ist hierbei nicht voll gewürdigt worden. Sind die Verunreinigungen gering (etwa $^1/_{100}$ %), so erscheint die Anode nach einiger Zeit mit Metallblättchen bedeckt, welche einen hohen Zinkgehalt aufweisen, aber die fremden Metalle eingehüllt zu enthalten scheinen; die Hülle bildet also einen wirksamen Schutz gegen die Auflösung der Verunreinigungen. Bei einem grösseren Gehalte an Verunreinigungen erscheinen die rückständigen Metallmassen an der Oberfläche der Anoden pulverig und fallen leicht ab. Es tritt Wasserstoffentwicklung auf und wird die Oxydation des Anodenzinks in Folge des Auftretens von Lokalströmen so bedeutend, dass selbst

1) De la Rive, Bibl. univ. 43, 391, Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität 1, 610.

Platten aus besseren Handelszinksorten nach kurzer Zeit zu Oxydpulver zerfallen. Als Anoden kann man also nur sehr reines Zink verwenden. Für die Technik ist demnach die elektrolytische Zinkraffination, wie die Verfasser selbst zugeben, ausgeschlossen.

Die Untersuchungen über die Vorgänge an der Kathode haben ganz besonders werthvolle Aufschlüsse ergeben. Es wurde zunächst der Nachweis geführt, dass der schwammige Zinkniederschlag unter Verbrauch von Sauerstoff gebildet wird und stets Oxyde oder basisches Salz enthält. Folgende Thatsachen werden zur Unterstützung dieser Annahme mitgetheilt:

1. Das schwammförmige Zink kann nicht in Quecksilber gelöst werden, ohne dass ein kleiner Rückstand von Oxyd oder basischem Salz hinterbleibt; die Menge desselben beträgt meist erheblich weniger als 1 %.

2. Die Bildung des Zinkschwamms wird durch Oxydationsmittel hervorgerufen.

10 proz. neutrale Zinksulfatlösung, welche 0,01 % Wasserstoffsuperoxyd enthält, zeigt bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm die Schwammbildung schon nach 2 Minuten.

Enthält die Lösung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd 0,1 % Zinknitrat, so erhält man schon in 1 Minute einen grauschwarzen Beschlag von oxdhaltigem Zink.[1]

Eine Kathode aus Zinkblech, an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinöl betupft, lässt bei der Elektrolyse an diesen Stellen sogleich grauschwarze Flecke auftreten, die ersten Anfänge vom Zinkschwamm.

Die bei diesen Versuchen benutzte Zinksulfatlösung liefert ohne Oxydatiosmittel stundenlang Niederschläge von glattem weissen Zink.

3. Das schwammförmige Zink entsteht nur dann, wenn die Bedingungen zur Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind. Andernfalls bildet sich das Produkt nicht.

10 prozent. Zinksulfatlösung, welche absichtlich durch aufgeschlemmtes Oxyd ein wenig trübe gemacht war, ergab an einer Kathode aus Zinkblech bei Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm nach 5 Minuten graues schwammiges Zink, jedoch nur in einem Streifen längs der Oberfläche der Flüssigkeit.[2]

---

1) Der Niederschlag enthält Nitrit und bedarf näherer Untersuchung.

2) Wo Zink, Wasser und Luft zusammenkommen, entsteht stets Wasserstoffsuperoxyd.

4. Die Bildung des schwammhaltigen Zinks wird vermittelt durch die Gegenwart fremder Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern. Nahnsen hat bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass das Zink die schwammige Form am leichtesten annimmt, wenn die Lösung Verunreinigungen enthält wie Kupfer, Arsen, Antimon etc.

10 prozent. Zinksulfatlösung, welche 0,004 % Arsen (als Ammoniumarsenit) enthielt, liess schon nach 1 Minute die Bildung des porösen grauen Zinks erkennen, alsbald zeigte sich auch deutlich Wasserstoffentwicklung; hier geschieht also die Oxydation des Zinks auf Kosten des Lösungswassers.

Wir möchten uns dahin aussprechen, dass in dem grauen Zinkschwamm Zink vorliegt, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Sauerstoff gestört wurde; die Möglichkeit, dass dabei der Wasserstoff mitwirkt, braucht darum nicht ganz ausgeschlossen zu werden. Jedenfalls aber ist die Annahme unhaltbar, dass Mittel wie Chlor, Jod, unterchlorige Säure etc. die Bildung des grauen Zinks dadurch verhindern, dass sie den schädlichen Zinkwasserstoff zerstören, ihre Wirkung ist wohl lediglich darauf zurückzuführen, dass sie Säurebildner sind.

Unsere Beobachtungen über den Zinkschwamm befinden sich also in voller Uebereinstimmung mit der Auffassung von Nahnsen.

Wenn die Deutung unserer Versuche richtig ist, darf sich das schwammige Zink niemals aus sauren Lösungen abscheiden. In der That kann man auch seine Bildung gänzlich verhindern, wenn man für eine saure Reaktion der Zinksulfatlösung sorgt.

Nur wenig Säüre ist erforderlich. So lange die konz. Sulfatlösung etwa 0,016 % freie Schwefelsäure enthält, ist die Lösung für Elektrolyse geeignet. Dabei muss aber eine fortwährende Durchmischung der Flüssigkeit stattfinden, da dieselbe in Folge der ungleichen Wanderung der Ionen an der Kathode sehr stark verdünnt wird, und in verdünnter basischer Lösung die Bildung des porösen Niederschlages eine normale Erscheinung ist.

Wenn man trotz dieser Massregeln nach Verlauf einiger Stunden die Bildung des grauen Absatzes bemerkt, so ist dies zunächst an einzelnen Stellen, welche der Durchmischung der Flüssigkeit hinderlich sind, an denen sich eine verdünnte schlecht leitende Lösung befindet, in welcher durch Oxydation des Zinks die Säure neutralisirt und daher Zinkoxyd niedergeschlagen werden kann. Dies geschieht z. B. in den kapillaren Räumen, welche hervorragende Zinkkrystalle zwischen einander lassen, namentlich auch an den steilen Rändern

der auf dem Zink lagernden Wasserstoffblasen. Hier kann man das Entstehen des schwammigen Zinks in der Form kleiner dunkler Warzen zuerst beobachten. Das Material derselben ist nun selbst mit kapillaren Räumen erfüllt, welche eine basische, stark verdünnte Zinklösung enthalten. Die Bildung des schwammigen Zinks ist jetzt also erleichtert, und man darf sich nicht wundern, dass die schwarzen Flecke an Umfang mehr und mehr zunehmen und zuletzt die ganze Elektrode bedecken.

Endlich muss noch daran erinnert werden, dass die Bildung des grauen Zinks nur dann vermieden werden kann, wenn man als Stromdichte an der Kathode mindestens 1 Amp. auf 1 qdm benutzt; dies steht im Einklang mit Kiliani's Beobachtung, dass die Oxydbildung (und Wasserstoffentwicklung) um so stärker auftritt, je geringer die Stromdichte ist.

Ein anderes Extrem, welches man bei dieser Art der Raffination vermeiden muss, ist ein zu grosser Gehalt der Lösung an freier Säure. Hierdurch würde an der Kathode neben der Zinkabscheidung eine langsame Wasserstoffentwicklung eintreten. Die Bildung des Zinkschwamms wird dann zwar vermieden, die weissen gut krystallisirten Niederschläge, welche man erhält, werden aber sehr leicht rauh, da die Wasserstoffblasen lange am Zink haften bleiben. Dem Dickenwachsthum der Schichten wird dadurch bald eine Grenze gesetzt. Namentlich aber befördert die freie Säure die Auflösung der Verunreinigungen an der Anode, welche gerade vermieden werden soll.

Unter Berücksichtigung aller dieser Erfahrungen und Thatsachen wurde anfangs mit grösster Sorgfalt auf einen kompakten Metallniederschlag hingearbeit, welcher dann auch bei einer Stromdichte von 1 Ampère per qdm Stromdichte wenigstens bis zu einer Dicke von 2 mm erhalten wurde. Beim Dickerwerden des Niederschlages traten aber Rauhheiten und Auswüchse so sehr hervor, dass sich die Bildung kleiner Nester schwammigen Zinks dann nicht mehr vermeiden liess. Wenn man bedenkt, welche Mühe und Aufmerksamkeit die Innehaltung aller oben festgestellter Bedingungen verursacht, so ist es klar, dass wir es nicht mit einem für die Technik brauchbaren Verfahren zu thun haben. Das Resultat war aber trotzdem noch kein chemisch reines Zink; die Verunreinigungen waren aber doch von 0,1 % auf 0,002 % zurückgegangen.

Um nun schliesslich ganz reines Zink zu erhalten, wurde eine reine Zinklösung mit möglichst reinem Handelszink als Anode bei einer Stromdichte von höchstens 0,5 Ampère per qdm Kathodenfläche elektrolysirt. Der schwammige oxydhaltige Niederschlag wurde durch

Waschen mit verdünnter Salzsäure von Oxyd befreit, unter Wasser im Porzellanmörser zusammengedrückt, mit Alkohol ausgelaugt, in einer Wasserstoffatmosphäre im erwärmten Glasrohre getrocknet, in demselben Rohre zusammengeschmolzen, mit Salmiak im Porzellantiegel umgeschmolzen, dann in einem Glaskolben aus schwer schmelzbarem Glase im Vakuum sublimirt.

Eine später erschienene Arbeit von Lorenz (Zeitschr. für anorgan. Chemie Bd. X, S. 78 und Zeitschr. für Elektrochemie, 1895, Bd. II, Heft 15) giebt uns gute Aufschlüsse über die Elektrolyse geschmolzener Salze im Allgemeinen und speziell über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink und von geschmolzenen Gemischen der Chloride von Blei, Zink, Silber u. a. Er stützt darauf ein Verfahren zur Verarbeitung zink- und silberhaltiger Bleierze, dessen Grundgedanke ist, die gerösteten Erze durch Auslaugen in Chloridgemische überzuführen, das Chloridgemisch einzuschmelzen und in geschmolzenem Zustande zu elektrolysiren, so dass Silber, Blei, Zink u. s. w. der Reihe nach an der Kathode in geschmolzenem Zustande (Silber als Legirung) fraktionirt abgestochen werden, während gleichzeitig an der Anode Chlor entweicht. In einer Abhandlung[1] „Ueber die Umwandlung von Chlor in Salzsäure“ hat Verfasser gezeigt, wie es leicht gelingt, das Chlor in Salzsäure zu regeneriren. Man leitet das anodische Chlor einfach mit Wasserdampf über glühenden Koks, wobei es nach der Gleichung $Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO$ quantitativ in Salzsäure umgewandelt wird. Bei diesem neuen elektrometallurgischen Prozesse vollführte also die Salzsäure einen Kreislauf, der Prozess wird hierdurch unabhängig von diesem Körper.

Die Darstellung der Chloride hängt von der Natur des angewendeten Rohmaterials ab.

Sind die Erze im Wesentlichen Zinkerze, enthalten sie also neben Zink nur wenig Blei, sowie eventuell geringe Mengen von Silber, Cadmium und dergl., so werden sie nach dem Rösten direkt mit Salzsäure von mittlerer Konzentration ausgelaugt. Die Laugen enthalten dann im Wesentlichen Chlorzink, sowie in geringerer Menge Chlorblei, Chlorsilber, Chlorcadmium und Chlormagnesium. Hat man Salzsäure im Ueberschuss benutzt, so enthält die Lauge naturgemäss noch Eisen- und Aluminiumchlorid. Da diese letzteren den Gang der Elektrolyse störend beeinflussen, so werden sie durch Zusatz von Röstgut oder Zinkabbränden niedergeschlagen. Die so gereinigten

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 10, 74.

Laugen werden nach dem Klären abgedampft und der Rückstand geschmolzen.

Sind die Erze hingegen wesentlich Bleierze (reine oder zinkhaltige Bleierze), enthalten sie also so viel Blei, dass bei der Auslaugung durch Salzsäure Chlorblei unlöslich ausfallen würde, so wird das Röstgut mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und in die essigsaure Lösung so lange Salzsäuregas hindurchgeleitet bezw. konz. Salzsäure so lange hinzugesetzt, bis sämmtliches Blei und Silber als Chloride gefällt sind. Die geklärten Laugen werden alsdann abgelassen, zur Abscheidung von Eisen und Thonerde erhitzt, nochmals geklärt und alsdann abgezogen. Die abgezogenen Laugen, welche wieder freie Essigsäure neben Zinkacetat enthalten, werden zur Auslaugung neuer Mengen von Röstgut benutzt und dieser Prozess so lange wiederholt, bis sämmtliche Essigsäure durch Zink gesättigt ist. Zur Regenerirung der Essigsäure wird nunmehr das Zink durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas an dieses gebunden und die Lauge zur Trockne destillirt. Das in üblicher Weise kondensirte Destillat enthält dann sämmtliche Essigsäure, welche von neuem zur Auslaugung von Röstgut verwendet werden kann.

Es ist selbstverständlich, dass man durch passende Vermischung der Erze schon vor der Röstung oder durch Vermischung gerösteter Erze die Anwendung des einen oder des anderen Verfahrens der Auslaugung erzielen kann, je nach den besonderen Umständen.

Bei Verwendung von zink- und bleihaltigen Legirungen oder Abfällen (Zinkstaub, Zinkabbränden, Muffelrückständen, Glätte u. s. w.) wird das Rohmaterial je nach seiner Zusammensetzung nach dem einen oder dem anderen der oben beschriebenen Auslaugeverfahren behandelt.

Wird als Rohmaterial Chlorzink benutzt, wie solches vielfach als Nebenprodukt bei technischen Prozessen, beispielsweise in den Farbenfabriken erhalten wird, so kann dasselbe ohne Weiteres geschmolzen und der Elektrolyse unterworfen werden.

Leider müssen wir uns auf diese Angaben beschränken, da die Abhandlung den Umfang von zwei Druckbogen überschreitet und verweisen daher bezüglich der näheren Angaben auf die angegebenen Quellen.

Der von Lorenz in Vorschlag gebrachte Apparat (D. R. P. Nr. 82125 vom 25. Dezember 1894) zur technischen Ausführung des Verfahrens ist leider nicht brauchbar.

Auch Borchers bringt in der Neuauflage seiner Elektrometallurgie einen für die Elektrolyse geschmolzenen Chlorzinkes bestimmten Apparat in Vorschlag, in welchem das Zink in festem Zustande ab-

geschieden werden soll. Es scheint aber, dass das Gelingen der Elektrolyse mehr Aufmerksamkeit erfordert, als man derartigen Apparaten in der Technik zu schenken geneigt ist. Statt dessen werden Versuche gemacht in dem ebenfalls von Borchers für die Aluminiumgewinnung konstruirten Apparate (S. 94 des vorliegenden Bandes dieses Jahrbuches) die Chlorzinkelektrolyse mit elektrisch erzeugter Schmelzwärme wie beim Aluminium durchzuführen und das Zink im geschmolzenem Zustande zu erhalten. Als Tiegelausfütterung, die aussen kühl zu halten ist, dient Flussspath. Ueber die Versuchsresultate wird später berichtet werden.

Zinn.

Bachimont (D. R. P. Nr. 80225) macht den Versuch, die Elektrolyse auch bei der Zugutemachung von Zinnerzen zu Hülfe zu nehmen, aber erst, nachdem er das Zinn in Lösung gebracht hat. So sollen antimon-, arsen- und zinnhaltige Erze mit Eisenchlorür unter Luftabschluss geröstet werden. Die flüchtigen Chloride sollen nun in Eisenchlorürlösungen aufgefangen und aus diesen mit Eisen gefällt werden. Da Zinn hierbei unvollständig oder gar nicht gefällt wird, empfiehlt der Erfinder, die Lösung, nach der eben erwähnten Behandlung mit Eisen, unter Benutzung von Anoden aus Eisen oder Weissblechabfällen zu elektrolysiren. Im letzteren Falle wird das Zinn der Weissblechabfälle ebenfalls gewonnen.

Man sieht, dass auch in diesem Falle Weissblechabfälle noch zugezogen werden, um den Prozess mit möglichst geringen Kosten durchzuführen. Einstweilen hat sich die Elektrolyse, soweit sie bei der Zinngewinnung mithilft, auf die Verarbeitung der Weissblechabfälle beschränkt. Auf diesem Gebiete hat sie aber auch schon sehr viel geleistet. Es existiren in Deutschland mehrere grosse Fabriken, welche die Weissblechabfälle so vollständig entzinnen, dass die Eisenblechrückstände von Siemens-Martin-Werken gern gekauft werden. Einige dieser Entzinnungsanstalten liefern das Zinn ausschliesslich als Metall ab, während andere wenigstens einen Theil ihrer Produktion in Form von Zinnsalzen auf den Markt bringen.

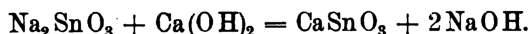
Neues ist über die Weissblech-Entzinnung kaum zu berichten, denn ein Patent von Kotzur (D. R. P. Nr. 84776 vom 6. Januar 1895) enthält nur Bekanntes. Der Herr Erfinder kritisirt im ersten Theile seiner Patentschrift eine Reihe der von anderen gemachten Vorschläge und bespricht dann die bei der Benutzung alkalischer Elektrolyte auftretenden Uebelstände (Anreicherung der Lösungen mit Stannaten, Zersetzung der Stannate durch die Kohlensäure der Luft unter Ab-

scheidung von Zinnsäure u. dgl.), die ja auch Jedem, der sich praktisch mit diesen Arbeiten beschäftigt hat, zur Genüge bekannt sind. Nachdem so die Erwartungen des Lesers einigermassen gespannt sind, werden die Mittel aufgeführt, alle diese Uebelstände zu beseitigen. Parturiunt montes, nascentur: zwei altbekannte Reaktionen. Ehe sich die geschilderten Uebelstände im elektrolytischen Bade unangenehm bemerkbar machen, soll die Lösung zur Regeneration abgeführt werden; und diese geschieht nach der einen oder anderen der folgenden Methoden:

a) Man fällt das Zinnoxyd aus dem Elektrolyten nach Patentschrift Nr. 21628 mit Kohlensäure aus; es bildet sich aus dem zinnsauren Natrium kohlensaures Natrium, während das Zinnoxydhydrat selbst aus stark braun gefärbten Lösungen sich rein weiss abscheidet, da die organischen, die Lösungen färbenden Substanzen durch die Kohlensäure aus der alkalischen Lösung nicht ausgefällt werden.

Das Zinnoxydhydrat wird, wie bekannt, benutzt, die resultirende Lauge aber, welche kohlensaures Natrium im Wesentlichen enthält, wird durch Kalk in bekannter Weise kaustifizirt.

b) Die zweite Methode beruht darauf, dass man nach Patentschrift Nr. 54136 den Elektrolyten mit Kalk kocht und so das zinnsaure Natrium in zinnsauren Kalk und kaustisches Natron überführt, gemäss der Gleichung:



$$Na_2SnO_3 + Ca(OH)_2 = CaSnO_3 + 2NaOH.$$

Das kaustische Natron geht wieder in den elektrolytischen Prozess zurück, während das Zinn aus dem zinnsauren Kalk auf hüttenmännischem oder chemischem Wege gewonnen werden kann.

Nickel und Kobalt.

Zur genauen Ermittelung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt hat Cl. Winkler diese Metalle in reinstem Zustande herstellen lassen. Bischof und Thiemann (Pfannenstiel), welche die elektrolytische Fällung dieser Metalle ausführten, wählten dazu folgende Methoden (nach Zeitschr. f. anorgan. Chemie Bd. VIII, S. 1):

Zur Darstellung des Nickels verwendete man eine Auflösung von reinstem schwefelsauren Nickel, welche 32,8400 g Nickel im Liter enthielt. Der damit bereitete Elektrolyt bestand aus:

200 ccm	Nickelsulfatlösung,
30 g	schwefelsaurem Ammonium,
50 g	Ammoniak von 0,905 spez. Gew.,
250 ccm	Wasser.

Da das auf Platin niedergeschlagene Nickel sich von dessen Oberfläche nur schwierig loslöste, so benutzte man mit vorzüglichem Erfolge als Kathode ein starkes polirtes Nickelblech von 9,7 cm Länge und 7,9 cm Breite, als Anode hingegen ein ebensolches Platinblech. Als Stromquelle diente eine Dynamomaschine, in deren Leitung so viele Widerstände eingeschaltet worden waren, dass bei 2,8 Volt Spannung die Stromstärke 0,8 Amp. betrug. Die Stromdichte war demnach $D_{100} = 0,5$ Amp. Wenn der Nickelniederschlag eine gewisse Stärke erreicht hatte, so begann er sich freiwillig in dünnen, mehr oder minder gerollten Blättern von seiner Unterlage abzulösen, und es wurden auf solche Weise im Verlaufe von 20 Stunden 13,13 g reines Nickel erhalten. Dasselbe war weiss und glänzend, doch zeigte seine Farbe, mit derjenigen des Kobalts verglichen, einen deutlichen Stich ins Gelbe. Anlauffarben und oxydische Flecke fehlten vollständig; trotzdem unterwarf man das Metall noch der Erhitzung in einem Strome von trockenem Wasserstoff, welcher vorher zum Zweck seiner Reinigung eine glühende Schicht von zusammengerolltem Eisendrahtgewebe passirt hatte. Es trat hierbei nicht die mindeste Gewichtsveränderung ein, ein Beweis dafür, dass das elektrolytisch niedergeschlagene Nickel wirklich rein metallische Beschaffenheit besessen hatte.

Zur Darstellung des Kobalts diente reines schwefelsaures Kobalt, wie man es, gemengt mit schwefelsaurem Ammonium, durch Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit Schwefelsäure erhalten hatte. Die wässerige Lösung desselben enthielt 11,6400 g Kobalt im Liter. Der damit bereitete Elektrolyt bestand aus:

100 ccm Kobaltsulfatlösung,
30 g schwefelsaurem Ammonium,
30 g Ammoniak von 0,905 spez. Gew.,
500 ccm Wasser.

Die Kathode wurde durch ein Platinblech von 9,4 cm Länge und 5,9 cm Breite gebildet und ein gleiches Platinblech diente als Anode. Die Stromstärke betrug bei 3,0 Volt Spannung 0,7 Amp., die Stromdichte also $D_{100} = 0,6$ Amp. Die Ausfällung des vorerwähnten Elektrolytes wurde siebenmal hinter einander vorgenommen, die dabei abgeschiedene Kobaltmenge betrug 8,1330 g und davon liessen sich 7,3190 g in Gestalt eines zusammenhängenden, ziemlich starken Bleches von der Kathode abtrennen. Das Metall war an der Seite, mit der es am Platin angelegen hatte, lebhaft glänzend, an der entgegengesetzten matt und grau, doch zeigte es sich nicht angelaufen und schien wenig Oxyd zu enthalten. Bei der

Erhitzung in reinem Wasserstoff erlitt es eine Gewichtsabnahme von 0,23 %; demnach hätte sein Gehalt an Kobaltoxyd ($Co_2O_3 + 2H_2O$) 0,55 % betragen, oder es wären 0,32 % der gesammten Kobaltmenge als Oxyd zur Abscheidung gelangt gewesen.

Bei einer zweiten Darstellung bestand der Elektrolyt aus:

250 ccm Kobaltsulfatlösung,
30 g schwefelsaurem Ammonium,
50 g Ammoniak von 0,905 spez. Gew.,
250 ccm Wasser.

Als Kathode diente ein polirtes Nickelblech von 9,0 cm Länge und 7,6 cm Breite, als Anode ein Platinblech. Die Stromstärke betrug bei 3,2 Volt Spannung 0,8 Amp., die Stromdichte also D_{100} = 0,6 Amp. Die Fällung war nach 30 Stunden beendet und lieferte 2,90 g Kobalt, wovon sich 2,20 g leicht in Gestalt dünner gerollter Blechfragmente von der Kathode loslösen liessen. Das so erhaltene Metall war theilweise vollkommen glänzend, an vielen Stellen aber auch bunt angelaufen oder bräunlich behaucht. Beim Glühen im Wasserstoffstrome verlor es 0,15 % an Gewicht, was einem Gehalte an Kobaltoxyd ($Co_2O_3 + 2H_2O$) von 0,36 % entspricht. Danach wären 0,21 % der gesammten Kobaltmenge als Oxyd zur Abscheidung gelangt. Die hier aufgeführten Oxydbestimmungen dürften jedoch um eine Kleinigkeit zu hoch ausgefallen sein, weil die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle, obwohl sie sehr gut gewaschen worden waren, eine Spur Ammoniumsalz zurückgehalten hatten, welches sich bei der Erhitzung im Wasserstoffstrom ebenfalls verflüchtigte und die Bildung eines höchst geringfügigen, hauchartigen Beschlages im kalten Theil des Rohres veranlasste.

Nach der Erhitzung im Wasserstoff zeigte das Kobalt durchaus gleichmässiges, rein metallisches Aussehen und zum Theil bildete es Bleche von schönem Glanz. Seine Farbe war, mit derjenigen des Nickels verglichen, ausgesprochen blauweiss, ähnlich derjenigen des Zinkes.

Münzing (D. R. P. Nr. 81888 vom 15. August 1894) begeht wieder einen alten Fehler, indem er ausser Rohnickel auch Stein oder Speise in Plattenform als Anoden in elektrolytischen Bädern verwenden will. Die Kupferhüttenleute, welche das auf gleichem Prinzip beruhende Marchese-Verfahren praktisch durchzuführen versucht haben, sind durch Schaden jedenfalls so klug geworden, dass sie den gleichen Weg zu dem voraussichtlich ganz gleichen Ziele nicht ein zweites Mal gehen. Aber auch wenn wir von den Stein- oder Speise-Anoden absehen, enthält die Patentschrift fast ausschliess-

lich Vorschläge, die zum Theil schlecht durchführbar, zum Theil bei der Gewinnung anderer Metalle ebenfalls zu negativen Resultaten geführt haben. Um beispielsweise das neben Nickel in Lösung gehende Eisen abzuscheiden, wird die Lauge kontinuirlich in einem Rührwerk mit Nickeloxydul gesättigt und durch Bäder geführt, in welchen sich unlösliche Anoden befinden. Indem die Lauge an diesen Anoden vorbeifliesst, werden die Eisenoxydulsalze oxydirt und in der Lauge abgeschieden.

Die von diesen Bädern kommende Lauge wird filtrirt, um den Eisenschlamm zurückzuhalten, darauf neutralisirt und wieder den Bädern der ersten Reihe, in welchen die löslichen Anoden hängen, zugeführt.

Die unlöslichen Anoden sind bei erheblicherem Eisengehalt der Lauge von den Kathoden durch eine Filtertuchscheidewand getrennt. Die eisenhaltige Lauge fliesst nur durch die Anodenabtheilungen, während um die Kathoden reine Lauge zirkulirt. Dadurch wird erreicht, dass das gebildete Ferrisalz nicht zur Kathode gelangen und reduzirt werden kann, weil es als Fällung von der Filterwand zurückgehalten wird, diffundirende Eisenoxydulsalze aber können sich an der Kathode nicht ansammeln, da sie von der dort befindlichen Lauge immer wieder fortgeführt werden.

Enthält die von den Bädern mit Steinanoden kommende Lauge Kupfer (aus dem Stein herrührend), so kann dieses auf bekannte Weise auch durch Eisen gefällt werden, bevor die Lauge zu den Bädern mit unlöslichen Anoden fliesst. Da in Folge des Eisengehalts der Anoden der Nickelgehalt der Laugen sinkt, muss konstant Nickellauge zugeführt werden, und zwar geschieht dies bei der Sättigung der Lauge mit Oxydul. Natürlich braucht auch diese zum Ersatz dienende Lauge nicht frei von Eisen zu sein; insbesondere sollen dazu Nickellösungen Verwendung finden, welche bei der Elektrolyse von nickelhaltigem Schwarzkupfer, Kupferstein oder bei der Auslaugung von Nickelerzen erhalten werden.

Aus der vom Eisen befreiten Nickellauge kann auf bekannte Weise der aus dem Nickelstein gelöste Kobaltgehalt gewonnen werden.

Das Verfahren der Gewinnung von Nickel und Kobalt aus neukaledonischen Erzen (Silikaten) von Hoepfner (Engl. P. Nr. 11307 von 1894) besteht in einem Verschmelzen der letzteren mit sulfidischen Kupfererzen oder Kupferstein, Auslaugen des erhaltenen Kupfer-Nickel-Kobalt-Steines nach seinem Kupferchlorid-Verfahren und elektrolytischer Fällung der Metalle unter Rückgewinnung der zum Auslaugen des Steines erforderlichen Kupferchloridlaugen.

Bis vor kurzem gab es überhaupt kein Elektrolyt-Nickel auf dem Metall-Markte. Nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn D. H. Browne (Chemiker der Canadian Copper Co., Copper Cliff near Sudbury, Ont) liefert aber die Orford Copper Co. (Constable Hook, New Jersey, U. S. A.) ein vorzügliches Elektrolyt-Nickel von grosser Dehnbarkeit uhd Festigkeit. Es lässt auch in Bezug auf Reinheit als ein für technische Zwecke bestimmtes Metall wenig zu wünschen übrig. Drei Proben enthielten:

	I	II	III
Cu	— 0,10	— Spur	— 0,14
Fe	— 0,48	— 0,66	— 0,58
S	— 0,29	— 0,028	— 0,03
Ni	— 99,48	— 99,17	— 99,2.

Auch von andrer Seite wurde uns eine Probe Elektrolyt-Nickel zugeschickt; dieselbe war von einer 750 mm breiten, ebenso langen und etwa 10 mm dicken Platte abgeschnitten. Das Metall besitzt eine mit kleinen Knollen besetzte Oberfläche, ist aber am Rande mit geradezu traubenartigen Wulsten versehen. Was uns am meisten überraschte, war die ausserordentliche Zähigkeit des Metalles. Wenn es sich auch beim Zerschneiden der Platte von dem innen befindlichen Kathodenbleche grösstentheils losgelöst hatte, so bildeten doch die nun etwa 5 mm dicken Nickelplatten vollständig homogene Stücke. Man war bisher gewöhnt, bei der Elektrolyse von Nickelsalzen das auf der Kathode niedergeschlagene Metall, sobald es eine Stärke von Bruchtheilen eines Millimeters erreicht hatte, sich aufrollen und abblättern zu sehen. Die hier vorliegende Probe zeigt aber diese unangenehmen Eigenschaften in keiner Weise. Eine Analyse ergab für dieses Metall: 98,67 % Nickel,

1,32 % Eisen,

0,02 % Kupfer.

Die Bezugsquelle konnte uns nicht angegeben werden; es ist daher nicht ausgeschlossen, dass auch dieses Nickel mit den oben erwähnten Proben aus dem gleichen Werke stammt. — Das Verfahren der Orford Copper Co wird streng geheim gehalten.

Ludwig Mond erwähnt in einem Vortrage vor der Society of Chemical Industry über die Geschichte seines bekannten Nickelgewinnungsverfahrens, dass in der jetzigen bei Birmingham in Betrieb befindlichen Anlage wöchentlich 1½ Tonnen Nickel aus kanadischem Nickel-Kupferstein gewonnen werden. Die Kosten des Ausbringens nach diesem Verfahren sollen wesentlich niedriger sein, als nach irgend einem der elektrolytischen Prozesse.

Chrom.

Nach einem der Firma Friedrich Krupp-Essen ertheilten Patente (D. R. P. Nr. 81 225) elektrolysirt man die Doppelchloride von Chrom (auch Mangan) mit den Alkalien oder auch einfache nichtflüchtige Haloïdsalze der ersteren Metalle unter Benutzung von Anoden aus gewöhnlichem technischen Ferrochrom oder Ferromangan und erhält absolut kohlenstofffreies Chrom, Mangan, Ferrochrom oder Ferromangan.

Der Grund, weshalb man Chrom und ähnliche Metalle, um sie kohlenstofffrei zu erhalten, nicht einfach nach einem bei der Aluminiumgewinnung analogen Verfahren herstellt, liegt in dem hohen Schmelzpunkte. Wo aber die Gegenwart von Aluminium nichts schadet, empfiehlt sich die Herstellung der leichter schmelzbaren Aluminiumlegirungen dieser Metalle nach dem Vorbilde der Aluminiumoxyd-Elektrolyse. Es ist ja ein bekannter Kunstgriff der Legirtechnik, ein Metall, das schwer schmelzbar oder in einem zweiten Metalle, mit dem es legirt werden soll, nicht schnell genug löslich ist, in einem dritten Metalle, das ein besseres Lösungsmittel für ersteres bildet, zu lösen, um es dann in gelöster Form dem zweiten zuzuführen. Dieses Verfahren hat sich Moissan, bei seinem bekannten Glücke, auf alles Bekannte ein Patent zu erhalten, in Deutschland patentiren lassen (Nr. 82 624), um die schwer schmelzbaren Metalle und Metalloide, wie Molybdän, Wolfram, Uran, Zirkon, Vanadium, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Titan, Silicium und Bor in Eisen oder anderen Metallen zu lösen. Er führt diese Stoffe zunächst in Aluminium- oder Magnesiumlegirungen über.

Zwar sagt er nicht, dass dies auf elektrolytischem Wege geschehen soll, thatsächlich geschieht dies doch aber und geschah es schon seit Jahren, wie Verfasser dieses aus seiner eigenen Praxis bestätigen kann, dass Metalle, welche sich elektrolytisch zwar nicht schwer abscheiden lassen, aber doch schwer zu schmelzen sind, um aus geschmolzenen Elektrolyten im flüssigen Zustande auszufallen, in leichter schmelzbaren Metallen aufgefangen werden, indem man letztere von vornherein als Kathoden benutzt, oder mit dem anderen Metalle gleichzeitig niederschlägt. Zahlreiche Fälle dieser Art sind auch aus der elektrochemischen Literatur bekannt (vergl. Borchers, Elektrometallurgie, II. Auflage. 1895. Harald Bruhn, Braunschweig).

Diese Legirungen empfiehlt er dann der Eisenindustrie, welche einige derselben längst benutzt hat. Werden dieselben, wie die Patentschrift sagt, in ein Eisenbad oder ein Bad eines anderen

Metalles oder einer Legirung eingeführt, so lösen sich in dem Bade die schwer schmelzbaren Elemente Molybdän, Wolfram, Chrom, Titan etc. schnell auf. Es ist leicht, hierauf das Aluminium wegzuschaffen.

Um z. B. Chromkupfer zu erhalten, fügt man zu geschmolzenem Kupfer eine bestimmte Menge Chromaluminium hinzu, je nach dem Gehalt an Chrom, den man zu haben wünscht. Das Bad wird gut durchgerührt, und wenn die Aluminiummenge zu gross ist und weggeschafft werden soll, so wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Kupferoxyd das überflüssige Aluminium verbrannt und das Aluminium tritt in die Schlacke.

Wenn eine Titaneisen-Legirung erhalten werden soll, wird einem Bade geschmolzenen Eisens eine bestimmte Menge Titan-Aluminium hinzugefügt. Das überschüssige Aluminium wird leicht oxydirt entweder durch den in der Lösung befindlichen gasförmigen (?) Sauerstoff oder das Oxydul oder durch einen Luftstrom oder durch Zugeben einer bestimmten Menge Eisenoxyd.

Im Allgemeinen kann das Aluminium durch das Oxyd des Metalles, mit welchem man arbeitet, weggeschafft werden.

Ebenso wird eine Legirung von Eisen mit Wolfram, Molybdän, Chrom im Siemens-Ofen oder in dem Bessemer-Converter erhalten.

Auch aus wässrigen Lösungen lässt sich, wie Bunsen schon nachgewiesen hat, das Chrom abscheiden. Bei seinen Untersuchungen über Chrom und Chromamalgam erhielt Férée (Comptes rendus, 1895) durch Elektrolyse einer Lösung von 160 g krystallisirtem Chromchlorid, 100 g konzentrirter Salzsäure und 740 g Wasser unter Anwendung einer Anode aus Platin und von Quecksilber als Kathode bei 22 Ampère und der absoluten Stromdichte von 0,273 ein Chromamalgam, welches nach dem Waschen und dem Abpressen des überschüssigen Quecksilbers durch Gemsleder die Zusammensetzung Hg_8Cr besitzt. Dasselbe ist weich, glänzend, an der Luft wenig veränderlich, verliert beim Erhitzen Quecksilber und oxydirt sich dabei. Einem Drucke von 200 kg per qcm ausgesetzt, verliert es ebenfalls Quecksilber und geht dabei in ein härteres, glänzendes, leicht unter Abspaltung von Quecksilber veränderliches Amalgam $HgCr$ über. Beim Erhitzen im Vakuum hinterlassen beide Amalgame leicht zerreibliches metallisches Chrom. Dasselbe ist, wenn die Temperatur 300° nicht überschritten hatte, in der Kälte pyrophorisch; es entzündet sich nämlich an der Luft von selbst, indem es Sauerstoff und

auffallenderweise auch Stickstoff absorbirt, und zwar mit solcher Begier, dass die Masse rothglühend wird. Ebenso absorbirt es Stickstoffdioxyd und Schwefeldioxyd ohne äussere Wärmezufuhr, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei ganz gelindem Erwärmen so heftig, dass es zum Hellrothglühen kommt. Durch Erhitzen wird die Aktivität des pyrophorischen Chroms wesentlich vermindert; es wird dann anscheinend unveränderlich an der Luft und verbindet sich mit Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd nur mehr bei starkem Erhitzen.

Molybdän.

Die Darstellung und die Eigenschaften des reinen, geschmolzenen Molybdäns wurden von Moissan (Comptes rendus 1895, Bd. 120, 1320) ausführlich beschrieben. Er erhielt dasselbe, indem er reines, nach der Methode von Buchholz durch Erhitzen von Ammonmolybdat bereitetes Molybdändioxyd in Portionen von 300 g mit je 30 g gepulverter Zuckerkohle gemischt in einem Kohletiegel in seinem elektrischen Ofen einem Strome von 800 Amp. und 60 Volt aussetzte. Die Erhitzung darf nur 6 Minuten lang dauern; das Metall schmilzt dann nur zum Theil, und zwischen dem geschmolzenen Metall und der Tiegelwandung bleibt eine feste Schicht, welche das Metall vor der Berührung mit der Kohle des Tiegels schützt. Es wird so völlig frei von Kohlenstoff erhalten. Wird der Strom länger als 6 Minuten geschlossen gehalten, so schmilzt das Molybdän ganz; das geschmolzene Metall greift unter Aufnahme von Kohlenstoff den Tiegel stark an und geht dabei in Molybdäncarbid, CMo_2, über. — Das reine Molybdän hat das spezifische Gewicht 9,01; es lässt sich wie Eisen hämmern, leicht feilen und poliren und in der Wärme schmieden. Es ritzt weder Glas noch Quarz. Von der Luft sowie von Wasser, auch von kohlensäurehaltigem, wird es nicht angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft läuft es wie Stahl an, bei ca. 600° beginnt es sich zu Molybdänsäure zu oxydiren, die sich verflüchtigt; beim Erhitzen im Sauerstoffstrome fängt es bei 600° Feuer und verbrennt ohne weitere Wärmezuführung zu Molybdänsäure. In der Knallgasflamme erhitzt verbrennt es ohne zu schmelzen zu einem weissen Rauche von Molybdänsäure und einem blauen, schmelzbaren Oxyd. Von schmelzendem Kaliumchlorat oder -nitrat wird es mit Heftigkeit unter Feuererscheinung oxydirt. Von den Halogenen wirkt Fluor auf gepulvertes Molybdän schon in der Kälte, Chlor bei Dunkelrothglut, Brom bei Kirschrothglut ein, Jod dagegen noch nicht bei der Temperatur des schmelzenden Glases. Bei der letztern Temperatur ist

auch Phosphor ohne Einwirkung; mit Phosphorpentachlorid liefert Molybdän dagegen ebenso wie die meisten seiner Sauerstoffverbindungen schon bei gelindem Erwärmen ein flüchtiges, röthliches Chlorid, welches sich in Berührung mit Feuchtigkeit (schon mit der Luft) intensiv blau färbt, eine charakteristische Reaktion auf Molybdän. Flusssäure ist ohne Einwirkung auf reines Molybdän, ein Gemisch derselben mit Salpetersäure löst es dagegen leicht auf. Von Schwefel wird es bei 440° noch nicht angegriffen, von Schwefelwasserstoff bei 1200° in einen graublauen, dem Molybdänit ähnlichen Körper verwandelt. Stickstoff ist auch bei 1200° ohne Einwirkung. Mit Bor und mit Silicium geht Molybdän bei der Temperatur des elektrischen Ofens krystallisirende Verbindungen ein. Das reine Molybdän löst in geschmolzenem Zustande begierig Kohle auf und geht dabei in Molybdäncarbid über. Die Darstellung der letzteren erfolgt am besten durch Erhitzen eines Gemenges von fünf Theilen Molybdänsäure mit einem Theile Kohlenpulver mittels eines Stromes von 800 Amp. und 50 Volt. Man erhält so eine Schmelze von krystallinischem, glänzend weissem Bruch und dem spezifischen Gewicht 8,9, die sich leicht zerkleinern und in kleine längliche, gut ausgebildete Prismen spalten lässt. Das Carbid schmilzt viel leichter als das Metall. In geschmolzenem Zustande löst es noch Kohlenstoff auf, scheidet ihn aber beim Erstarren wieder als Graphit aus. Wenn man ein Stück des reinen Metalls in Kohlenpulver eingebettet längere Zeit auf 1500° erhitzt, nimmt es auch schon eine kleine Menge Kohlenstoff auf und wird dadurch so hart, dass es Glas ritzt. Erhitzt man es nun auf 300° und taucht es dann plötzlich in kaltes Wasser. so nimmt es eine solche Härte an, dass es Bergkrystall ritzt. Umgekehrt verliert kohlenstoffhaltiges Molybdän beim Erhitzen in Berührung mit überschüssigem Molybdändioxyd schon unterhalb seines Schmelzpunktes den Kohlenstoff und wird rein. — Das kompakte Molybdän kann vielleicht in der Metallurgie praktische Anwendung finden, speziell als desoxydirender Zusatz zu dem mit Sauerstoff gesättigten Eisen in der ersten Periode des Bessemer-Prozesses. Vor dem bis jetzt hierzu benutzten Mangan und Aluminium hat es den Vorzug, dass es ein flüchtiges Oxyd, die Molybdänsäure, liefert, welches sofort gasförmig entweicht und die Masse dabei aufrührt. und dass ein geringer Ueberschuss die Qualität der Eisencharge nicht herabsetzt, da das Molybdän sich ebenso leicht wie Eisen hämmern und härten lässt. Pulverförmiges Molybdän lässt sich hierzu nicht benutzen, da es, sobald es das geschmolzene Eisen berührt, sogleich an der Luft verbrennt, ohne eine nützliche Wirkung auszuüben.

Eisen.

Schon im vorjährigen Berichte haben wir auf die Aussichtslosigkeit der Vorschläge zur elektrolytischen Eisengewinnung hingewiesen. Es wiederholen sich fast jedes Jahr derartige Vorschläge; sie mögen auf sich beruhen bleiben.

Zur Herstellung reinen Eisens für wissenschaftliche Zwecke in kleinen Mengen ist natürlich die Elektrolyse sehr wohl am Platze, wie eine Untersuchung von Hicks und O'Shea (Electrician 1895, Nr. 910, S. 843) zeigt. Diese Experimentatoren stiessen bei der Herstellung reinen Eisens auf elektrolytischem Wege auf einige Schwierigkeiten, welche in den bekannten Vorschriften von Varrentrap (Dingl. Polytechn. Journal, Bd. 187, S. 150), Klein und Lenz (Journ. f. prakt. Chemie, Band 108, S. 408) und von Classen in dessen „Quantitativer Analyse durch Elektrolyse" nicht erwähnt worden sind. Sie geben nun folgende Vorschriften für eine zuverlässige Arbeitsweise:

Aus sauren Lösungen erfolgt keine befriedigende Metallabscheidung. Besonders wird eine Lösung empfohlen, welche neben 5 % krystallisirtem Eisenchlorür so viel Salmiak enthält, dass sich das Doppelsalz $FeCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ bilden kann. Es ist darauf zu sehen, dass der Eisengehalt der Lösung während der Elektrolyse nicht unter 20 bis 30 % der ursprünglichen Menge fällt.

Die Bildung von Ferrisalzen muss vermieden werden, da diese zur Hydroxyd-Abscheidung Veranlassung geben. Die Chlorürlösung wurde daher vor der Elektrolyse mit Eisenpulver geschüttelt und filtrirt.

Als Kathode diente ein sehr dünnes Kupferblech, das durch Abspülen mit verdünnter Salpetersäure, Abreiben mit Baumwolle und feinem Sand, Abspülen mit Cyankaliumlösung und Nachspülen mit Wasser gereinigt war. Es ist sehr wesentlich, die Kathode während der Elektrolyse ganz unter dem Flüssigkeitsspiegel zu halten; die Zuleitung und die Ränder wurden daher mit Lack bestrichen.

Die Anode bestand aus einem Stück schwedischem Eisenblech, welches 0,027 % Schwefel und 0,049 % Kohlenstoff enthielt. Da sich während der Lösung des Anodeneisens der Kohlenstoff als schwarzer Schlamm absetzte, so wurde die Anode, um eine Verunreinigung zu verhüten, in einer porösen Zelle untergebracht. Der Schwefel ging als Sulfat in Lösung. Von diesem durfte aber nicht zu viel in den Kathodenraum gelangen; es wurde daher die Flüssigkeit in der Anodenzelle von Zeit zu Zeit durch frische ersetzt.

Die Stromdichte betrug 0,2 Ampère auf 100 qcm, doch liess sich dieselbe auch bis auf 0,08 Ampère reduziren, ohne dass der Erfolg beeinträchtigt wurde. Die E. M. K. betrug etwa 0,7 Volt.

Der Niederschlag war fest zusammenhängend und fast silberweiss, aber wenig glänzend, sondern von sammetartigem Aussehen. Letzteres hat wohl darin seine Ursache, dass die ganze Platte wahrscheinlich in Folge einer schwachen Gasentwicklung während der Elektrolyse von kleinen konischen Poren durchsetzt war.

Auch in Untersuchungslaboratorien der Eisenindustrie kann die Elektrizität wichtige Aufschlüsse über das Verhalten der gewöhnlichen Bestandtheile der technischen Eisensorten und über die Wirkung neuer Zuschläge zu denselben liefern. Hier wird es allerdings meist der elektrische Schmelzofen sein, dessen Hülfe in Anspruch zu nehmen ist.

So untersuchte Moissan (Compt. rend. Bd. 119, Heft 26) das Verhalten von Bor und Silicium dem Kohlenstoffe des Roheisens gegenüber. Er schmolz zu diesem Zwecke in seinem elektrischen Flammofen Roheisen mit 3,18 % Gesammtkohlenstoff und 0,5 % Schlackeneinschlüssen in einem Porzellanschiffchen, welches mit Bor ausgefüttert war. Das geschmolzene borirte Eisen enthielt nach dem Versuche nur noch 0,27 % Kohlenstoff und keine Schlackeneinschlüsse, woraus Moissan den Schluss zieht, dass die Wirkung des Bors eine ähnliche sei wie die des Mangans. Es zerstört das im Metalle gelöste Eisenoxydul. Das Bor verdrängt den Kohlenstoff im Verhältniss von 1 : 10. Mit einer anderen Probe grauen Roheisens wurde derselbe Versuch viermal wiederholt und obige Resultate bestätigt. Genau dieselben Ergebnisse wurden mit einem weissen Puddelroheisen erhalten.

Weiter wurden 500 g graues Roheisen in einem Tiegel geschmolzen und sodann 50 g eines 10prozentigen Boreisens zugesetzt. Nach dem Erkalten besass das Metall lamellenartige Beschaffenheit, zeigte grosse Härte und hatte das Aussehen von weissem Roheisen; der Kohlenstoffgehalt sank von 3,75 % auf 2,83 %.

Derselbe Versuch wurde angestellt, wobei das Porzellanschiffchen mit einem feinen Pulver krystallisirten Siliciums ausgefüttert war. Das Silicium verdrängt hierbei ebenfalls den Kohlenstoff, so dass man denselben ausserhalb des Metalls in Form von Graphit findet. Da jedoch beim weissen und grauen Roheisen viel zu komplizirte Verhältnisse herrschen, wurde der Versuch unter einfacheren Bedingungen wiederholt. Es wurde zu diesem Zwecke im elektrischen

Ofen ein kohlenstoffreiches Eisen aus weichem Schmiedeeisen und Zuckerkohle hergestellt. Sodann warf man auf das geschmolzene Eisen einige Körner geschmolzenen Siliciums im Gewicht von einigen Grammen. Nach dem Erkalten zeigte das Metall glatte Oberfläche, hatte das Aussehen eines silicirten Eisens mit weissem, glänzenden Bruch. Es enthielt nur wenig gebundenen Kohlenstoff und gar keinen Graphit. In der Mitte des erkalteten Eisens zeigte sich ein grosser, mit einer beträchtlichen Menge gut krystallisirten Graphits angefüllter Hohlraum, welcher dasselbe beinahe in zwei Theile theilte.

Aus diesen Versuchen schliesst Moissan Folgendes: In einem geschmolzenen Roheisen oder in einem geschmolzenen Eisencarbid verdrängt das Bor und das Silicium mit Leichtigkeit den Kohlenstoff. Diese Körper verhalten sich, sobald die Temperatur genügend hoch ist, ebenso wie wässerige Lösungen verschiedener Verbindungen, in welchen wir diesen oder jenen Körper aus der Lösung ausfällen oder in der Verbindung ersetzen können.

Wird der Kohlenstoff nicht vollständig verdrängt, so hat dies seine Ursache darin, dass sich zwischen Silicium- und Kohleneisen ein Gleichgewichtszustand bildet, welcher von der Temperatur des Schmelzbades und der Menge Fremdkörper in demselben abhängt.

B. Untersuchungen und Vorschläge allgemeineren Charakters.

Garnier (Comptes rendus 1895, Bd. 120) beschäftigte sich mit Untersuchungen über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzene Metallsulfide. Er elektrolysirte u. a. einen geschmolzenen Nickelstein zwischen Kohleelektroden, liess die Masse während der Elektrolyse erkalten und die in der Nähe der Elektroden befindlichen Produkte untersuchen. Nachstehende Tabelle enthält die prozentische Zusammensetzung unter 1 des ursprünglichen Steines, unter 2 der Anoden-, unter 3 der Kathodenumgebung, unter 4 des Durchschnittes von 2 und 3.

	1	2	3	4
Schwefel . . .	21,10	16,60	4,70	10,65
Eisen	33,30	35,40	49,10	42,30
Nickel	16,30	5,13	19,10	12,14
Kupfer	29,00	39,90	26,13	33,02

Aus den Analysen folgt:

a) vom Schwefel werden bis zu 50 % ausgeschieden, der Rest sammelt sich mit dem Kupfer vorwiegend an der Anode;

b) das Eisen sammelt sich an der Kathode;

c) Nickel tritt ebenfalls zur Kathode über;

d) Kupfer dagen strebt zur Anode.

Garnier schliesst dann weiter:

1. Bei der Elektrolyse geschmolzener Sulfide gelangt der Schwefel an der Anode zur Abscheidung, und zwar nicht ohne Bildung von Schwefelkohlenstoff, wenn die Anode aus Kohle besteht (die von Garnier benutzte Anode war stark angegriffen).

2. Die Leitfähigkeit der Schmelze nimmt zu mit der Abnahme des Schwefelgehaltes. Der im Bade zurückbleibende Schwefel und die Metalle gruppiren sich so, dass alle Schichten (vertikal zur Stromrichtung) die gleiche Leitfähigkeit haben. So wird also da, wo Schwefel zur Abscheidung gelangt, die grösste Menge des besser als Nickel und Eisen leitenden Kupfers vorhanden sein.

Unter den Apparaten, denen von den Erfindern eine allgemeine Verwendbarkeit zur Raffination oder Fällung von Metallen nachgerühmt wird, mögen die folgenden wenigstens kurz erwähnt sein:

Tommasi sucht alle nur erdenklichen Vorzüge eines elektrolytischen Apparates durch eine Konstruktion zu erreichen, deren Kernpunkt in einer aus Kreissektoren zusammengesetzten, zerlegbaren und drehbaren Kathodenplatte besteht. Wir verweisen auf die Patentschrift U. S. A. P. Nr. 546 364 vom 17. September 1895 und das mit Abbildungen versehene Referat in der Zeitschrift für Elektrochemie (1895, II).

Eine mehrfach patentirte Vorrichtung von recht zweifelhaftem Werthe bringen Guillaume und Oliver in Vorschlag. U. S. A. P. Nr. 531 309 (vergl. Patentliste).

Wiggin (U. S. A. P. Nr. 545 328 vom 27. August 1895) hängt die Elektroden seines Elektrolysirapparates an eine Bewegungsvorrichtung zum Heben und Senken der ersteren, um das Ansetzen und Verweilen von Gasblasen zu verhüten.

Ein für die Vorarbeiten in elektrometallurgischen Werken recht zweckmässiger Apparat von Hixon und Dyblie dient zum Giessen von Anoden direkt aus dem Konverter. Nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 539 270 vom 14. Mai 1895 ist die Einrichtung folgende: Die Formen sind so gebaut, dass sie erst durch Zusammenfügen von mindestens zwei Einzelformen vervollständigt werden. Jede Einzel-

form besteht aus den Platten 1, welche unten bei *X* und seitlich mit Rändern 2 versehen ist. Oben ragen die Platten 3 bis über die Seitenränder hervor. Die hervorstehenden Plattentheile sind abgeschrägt, wie dies bei 4 angedeutet ist. Mit Hülfe der Nasen 6 und Nuten 7 werden die Rahmen auf einen Stab 8 geschoben. Durch Querschienen 10, Schrauben 11 und 12 und Federn 12[1]

Fig. 141.

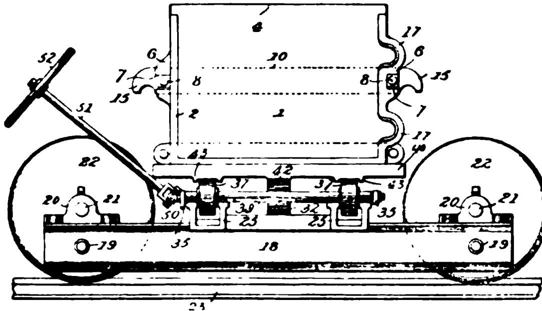


Fig. 142.

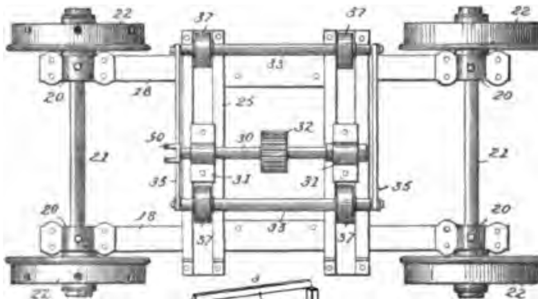
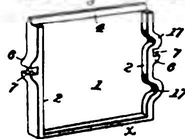


Fig. 143.



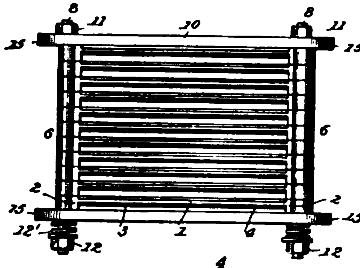
werden die Formen zusammengehalten. Die Vorsprünge 15 dienen den Hebezeugen als Lager, wenn die Formen vom Wagen gehoben werden sollen.

Die Ausbauchungen 17 bilden die Formen für die Ansätze, an denen die Anoden in die Bäder gehängt werden; diese Ansätze werden natürlich gelocht.

Bei einer anderen Konstruktion (Fig. 146 u. 147) ragen die Platten nicht über die Seitenränder hervor. Es ist dies besonders

nöthig, wenn das Eingiessen des Metalles durch einen Trichter geschehen soll. Die Platten sind dann da, wo der Trichter über sie hinweggezogen wird, oder wo sie unter dem Trichter hinwegfahren, abgeschrägt.

Fig. 144.



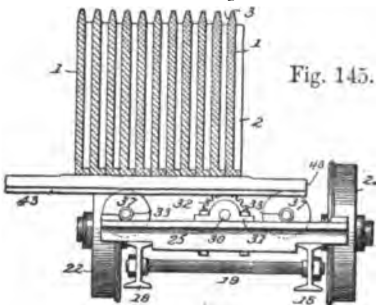


Fig. 145.

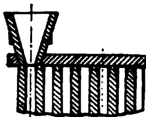


Fig. 146.

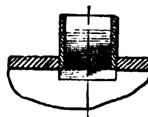


Fig. 147.

Der Formenwagen ist aus den durch Querstäbe 19 verankerten Längsschienen 18 konstruirt. Diese sind mittels der Lager 20 auf die Axen 21 der auf Schienen 23 laufenden Räder 22 aufgehängt. Auf den U-Trägern 25 ruht eine Welle 30 in Lagern 31; sie enthält ein Zahnrad 32. Zwei auf demselben Träger 25 ruhende Walzen 33 sind durch die Stangen 35 mit einander verbunden. Die in den Nuten der U-Träger laufenden Rollen 37 tragen die Wagenplatte 40. Letztere enthält in der Mitte eine Zahnstange 42 und zwei Führungsschienen 43. Mit Hülfe des Gelenkes 50 an der Welle 30 und der mit Handrad 52 versehenen Stange 51 können die Formen ganz leicht verschoben werden.

Liste der auf elektrometallurgische Apparate und Verfahren bezüglichen Patente von 1895.

Deutsche Patente.

Jaenningen Nr. 80944.
Firma Friedr. Krupp Nr. 81225.
Société des Cuivres de France Nr. 81648.
Lindemann Nr. 81640.
Vautin Nr. 81710.
Münzing Nr. 81888.
Lorenz Nr. 82125.
Gooch & Waldo Nr. 82148.
Moissan Nr. 82282.
Gooch & Waldo Nr. 82355.
Dietzel Nr. 82390.
Oppermann Nr. 82423.
Oliver Nr. 82611.
Moissan Nr. 82624.
Roman Nr. 82819.
Roger Nr. 83109.
Sulmann Nr. 83292.
Peniakoff Nr. 83638.
Dupré Nr. 83975.
Le Roy-Bridgman Nr. 84080.
Matthes & Weber Nr. 84579.

Kotzur Nr. 84776.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering Nr. 85239.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering Nr. 85243 und 85244.

Amerikanische Patente.

Raber Nr. 536893.
Baker Nr. 537336.
Urruty Nr. 538359.
Hixon & Dyblie Nr. 539270.
Canfield Nr. 540144.
Gibbens & Murray Nr. 539804.
Whitacre & Wolfe Nr. 542911.
Altmann Nr. 543824.
Frazer Nr. 543546.
Crawford Nr. 543672.
Borchers & Hornig Nr. 544153.
Clark Nr. 544610.
Wiggin Nr. 545328.
Tommasi Nr. 546364.
Urie Nr. 546749.
Ashcroft Nr. 546873.
Williams & Phillips Nr. 548150.
Eltonhead Nr. 549907.

Englische Patente.

Moebius Nr. 469 von 1895.
Vautin Nr. 9878 von 1894.
Vautin Nr. 10197 von 1894.
Péletan & Clerici Nr. 2493 von 1895.
Hoepfner Nr. 11724 von 1894.
Vautin Nr. 8306 von 1894.
Hoepfner Nr. 11307 von 1894.
Heathfield & Rawson Nr. 5537 von 1894.
Gomess Nr. 14327 von 1894.
Péletan & Clerici Nr. 11478 von 1895.
Andreoli Nr. 11752 von 1895.
Heathfield & Rawson Nr. 16105 von 1894.
Bull Nr. 10303 von 1894.
Moissan Nr. 22023 von 1894.
Siemens & Halske Nr. 13434 von 1895.
von Siemens Nr. 14402 von 1895.
Moissan Nr. 3073 von 1895.
Hornig & Borchers Nr. 21822 von 1894.
Maclean & Bull Nr. 18172 von 1894.
Brock, Wareing & Hurter Nr. 22826 u. 22827 von 1894.
Allen & Brock Nr. 24815 von 1894.
La Société des cuivres de France Nr. 23680 von 1894.
Marino Nr. 20354 von 1894.
Oliven Nr. 22740 von 1894.
La société l'électrolyse Nr. 25145 von 1894.
Lorenz Nr. 25074 von 1894.
Hulin Nr. 23198 von 1894.
Hood Nr. 882 von 1895.
Roger Nr. 6431 von 1895.

C. Metallbearbeitung.

1. Galvanoplastik.

Die elektrolytische oder wie man in diesem Zweige der Metallindustrie meist zu sagen pflegt, die galvanische Herstellung von Metallgegenständen entwickelt sich gegenwärtig zu hoher Vollkommenheit. Die elektrolytisch erzeugten Kunstgegenstände der Württembergischen Metallwaarenfabrik Gaislingen sind Meisterstücke der Galvanoplastik. Aber auch Gebrauchsgegenstände der Maschinen- und Bautechnik lernt man mit immer grösserer Fertigkeit herstellen. Wir berichteten ja schon im vergangenen Jahre über die Fabrikation von Röhren und anderen Hohlkörpern nach den Methoden von Elmore und von Klein. Es sind in diesem Jahre nur wenige

Neuerungen hinzugetreten, welche eingehendere Berichte erfordern würden.

Zur Vorbereitung der Formen oder Kerne, nämlich um die Oberfläche derselben gut leitend zu machen, schlägt Boudreaux (D. R. P. Nr. 84235) vor, den hierzu bestimmten Graphit vor dem Abformen auf das Wachs aufzustreuen. Etwa aufzubringendes Bronzepulver soll dann durch ein vorher aufgestrichenes Klebmittel oder durch vorheriges schwaches Erweichen der Oberfläche durch Anwärmen befestigt werden.

Die zur elektrolytischen Herstellung von Metallpapier als Kathoden zu benutzenden Metallplatten (Messing) will Endruweit (D. R. P. Nr. 82664 vom 25. Januar 1895), um zuverlässige Resultate zu erhalten, nach der Behandlung mit einer konzentrirten Schwefelalkalilösung und darauf folgendem Abspülen mit Wasser, noch in eine schwache Lösung von Alkalihydrat tauchen, um sie erst dann nach nochmaligem Abspülen mit Wasser in das Bad zu bringen. Unter Umständen, besonders wenn man eine Kupferhaut niederschlagen will, ist es erforderlich, die mit der Schwefelalkalilösung bestrichenen Platten, während man sie in die schwache Alkalilösung taucht, unter kurzem Stromschluss als negativen Pol zu benutzen. Man braucht nur mit Wasser nachzuspülen und kann dann die Platten zum Niederschlagen der Kupferhaut in das Bad bringen.

Statt die Platten in die Alkalilösung einzutauchen, kann man dieselben übrigens selbstverständlich auch mit der Lösung bestreichen.

Ein der Société des Cuivres de France in England (Nr. 23679 von 1894) patentirter Apparat dient zur Herstellung von

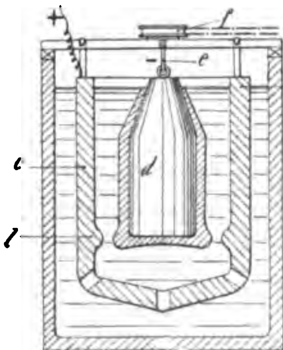


Fig. 148.

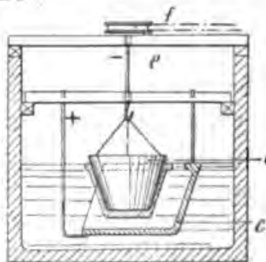


Fig. 150.

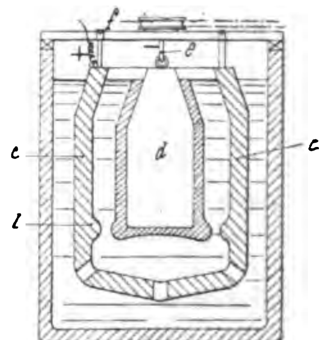


Fig. 149.

Rotationskörpern, indem die von der Anode *c* umgebene Kathode *d* während der Elektrolyse durch die Welle *e* und die Seilscheibe *f* in

Drehung gehalten wird. Je nachdem man an der Anode Vorsprünge oder Vertiefungen vorsieht, werden auf der Kathode in entgegengesetzter Richtung ähnliche Ungleichheiten der Oberfläche entstehen, wie dies an verschiedenen Stellen der Fig. 148 u. 149 in die Augen springt. Fig. 149 zeigt noch den besonderen Fall, in welchem der Boden des herzustellenden Gefässes stärker werden soll als die Seitenwände. Man hat hier einen Theil der umgebenden Anode entfernt. Ist die Form des herzustellenden Gegenstandes eine derartige, dass der Kern nicht leicht herauszunehmen ist, so muss letzterer aus leicht schmelzbarem Materiale bestehen oder sich in Stücke zerlegen lassen.

Ein Verfahren zum Niederschlagen dichten Kupfers der Société des Cuivres de France (D. R. P. Nr. 81648 vom 7. April 1894) und von Uruty (U. S. A. P. Nr. 538359 vom 30. April 1895) besteht in der Benutzung zweier oder mehrerer sich drehender Walzen als Kathoden in derartiger Anordnung, dass sie während der Drehung gegenseitig einen Druck auf einander ausüben. Die Kathodenwalzen sind daher nach Art der Friktions-Transmissionsscheiben gegen einander gelagert. Die auf den Walzen niedergeschlagenen Cylinder sollen direkt als Röhren benutzt werden, lassen sich aber auch zu Blechen und Spiralstreifen aufschneiden, von denen letztere zu Draht ausgewalzt werden. Abbildungen und nähere Beschreibungen der Apparate finden sich auch in der Zeitschrift für Elektrochemie, 1895, Bd. II.

Bridgman will sogar Seil-, Riemenscheiben- und Lagerschalen elektrolytisch herstellen, doch wird die in Vorschlag gebrachte Anordnung (s. Z. f. Elektrochemie, 1895, Bd. II, S. 47) kaum ihren Zweck erfüllen.

Andersons Verfahren zur Herstellung von Metallgegenständen (U. S. A. P. Nr. 534942 vom 26. Febr. 1895) bietet nichts Neues. Der mit Metall zu überziehende Gegenstand, bezw. ein Kern u. dgl. wird als Kathode so in ein Bad gehängt, dass er um seine vertikale Achse gedreht werden kann. Als Anoden dienen Metallstreifen, welche der Form des Gegenstandes entsprechend gebogen sind und letzteren in geringer Entfernung umgeben.

Burdett's Verfahren und Vorrichtung der galvanischen Aetzung (D. R. P. Nr. 83615 vom 26. Februar 1895) sollen zur Anbringung von Stempeln, Buchstaben, Zahlen, Figuren und sonstigen Zeichen auf Messerschmiedewaaren, Tafelgeschirr u. dergl. Verwendung finden.

Die Metallgegenstände werden zu diesem Zwecke mit einem Ueberzuge versehen, welcher aus 1 l Naphtha, $^1/_8$ kg Schwefelkohlen-

stoff, 2 kg pulverisirtem Harz und $1^1/_2$ kg Kupferchlorid besteht. Nachdem man dann mittels geeigneter Stempel, die mit Pottasche-Lösung befeuchtet waren, das Merkmal aufgedruckt hat, wird die gestempelte Fläche erst mit Wasser, dann mit Salmiak- oder Kochsalzlösung abgespritzt. Die Gegenstände gelangen dann als Anoden in ein elektrolytisches Beizbad.

2. Herstellung von Metallüberzügen.

Recht interessante Beobachtungsresultate über das Verdampfen von Metallen im Vakuum enthält eine Patentschrift von Boas (D. R. P. Nr. 82247, Herstellung von Metallspiegeln). Es wird hier von der Thatsache Nutzanwendung gemacht, dass verschiedene Metalle, namentlich diejenigen von hohem Volumengewicht, also besonders die Edelmetalle, als Elektrode in eine Geissler'sche Röhre oder ein sonstiges Vakuumgefäss eingeschlossen, bei dem Durchgang einer elektrischen Entladung, beispielsweise eines Ruhmkorff'schen Funkeninduktors oder eines hochgespannten Gleich- oder Wechselstromes, sofern sie die Kathode bilden, sich verflüchtigen und sich als Metall oder dessen Verbindung auf der Gefässwand ablagern. Ist die Röhre oder der Behälter mit einem sauerstofffreien Gase von niedrigem Drucke gefüllt (Wasserstoff), so schlägt sich das Metall in vollkommener Reinheit und absolut dicht auf der Gefässwandung nieder und erzeugt einen Spiegel von so hohem Glanze, wie es auf keine andere Weise zu erlangen ist. Die Kathode zerstäubt bei genügend niedrigem Drucke (unter 2 mm Quecksilber) nach jeder Richtung hin gleichmässig; daher lassen sich auf ebenen oder gewölbten Körpern, wie z. B. Glasplatten oder Fernrohrspiegeln, Metallschichten niederschlagen, deren Querschnitt beliebig ist und von der Form der Elektrode abhängt. So liefert eine senkrecht über einer Planplatte stehende draht- oder stabförmige Elektrode eine Metallschicht von stumpfer Kegelform, eine ebene Elektrodenplatte, wenn ihre Ebene sich senkrecht zu der Glasplatte befindet, einen Doppelkeil. Liegt sie dagegen in einigem Abstande parallel zur Platte, so erhält man eine planparallele Schicht. Diese letzteren sind es, welche für die Wissenschaft und Technik hauptsächlich in Betracht kommen. Als nicht gleichgültig erwies sich aber bei der Herstellung planer oder schwach gekrümmter Spiegel der Abstand der zu belegenden Fläche von der Elektrodenplatte. Im Allgemeinen nimmt die Schnelligkeit, mit der ein Spiegel entsteht — Konstanz der Stromenergie und des Druckes im Vakuumgefäss vorausgesetzt —, mit abnehmendem Abstand von der Elektrode zu, wahrscheinlich in Folge der starken elektrischen

Ladungen auf der zu belegenden Fläche, bis mit einem Male, wenn der Abstand nur noch wenige Millimeter oder weniger beträgt, überhaupt kein Metall mehr auf der Fläche niedergeschlagen wird. Diese Beobachtung giebt ein wichtiges Mittel in die Hand, die Zeit der Zerstäubung um ein wesentliches abzukürzen. Wie schon oben gesagt, zerstäubt die Elektrode gewöhnlich nach allen Seiten hin gleichmässig. Stellt man nun einen ebenen Spiegel her, so geht das Metall von der passend über der zu belegenden Fläche angebrachten Kathodenplatte nach allen Seiten, also auch nach oben und auch etwas an den Rand des Vakuumgefässes, so dass noch nicht die Hälfte des zerstäubten Metalles sich auf der Platte, sondern sich zum grösseren Theile unnütz auf den Gefässwänden ablagert. Bedeckt man dagegen die Elektrodenplatte oben mit einer Platte eines Isolators, wie z. B. Glas, Porzellan oder Glimmer, so kann kein Metall mehr nach oben zerstäuben; es geht alles nach unten auf die Platte, allerdings auch nach der Seite hin einiges verloren. Ausserdem bleibt die in der Zeiteinheit zerstäubte Metallmenge in beiden Fällen — Gleichheit des Stromes und Gleichheit des Druckes vorausgesetzt — sich gleich, es wird daher im zweiten Falle die erzeugte Metallschicht in nahezu der Hälfte der Zeit dieselbe Dicke erreicht haben wie im ersten Falle. Dadurch wird nicht allein eine Zeitersparniss, sondern auch eine bedeutende Ersparniss an elektrischer Stromenergie erzielt.

Engelhardt (U. S. A. P. Nr. 544668 vom 20. August 1895) will Körper von gewölbter oder anders profilirter Oberfläche dadurch gleichmässig mit Metall überziehen, dass er dieselben einer sich drehenden Anode gegenüber, als ebenfalls drehbare Kathoden in dem elektrolytischen Bade aufhängt.

Bossard dagegen ertheilt zu demselben Zwecke den als Kathoden fungirenden Gegenständen, während sie langsam durch ein langes elektrolytisches Bad gezogen werden, vertikal und horizontal oscillirende Bewegungen (U. S. A. P. Nr. 542986 vom 23. Juli 1895). Beschreibungen und Abbildungen beider Apparate finden sich auch in der Zeitschrift für Elektrochemie (1895, Bd. II).

Dumoulin, obwohl er die Ursache der Bildung ungleichmässiger Metallniederschläge richtig erkennt, macht zur Beseitigung der Uebelstände nicht gerade praktische Vorschläge (D. R. P. Nr. 84834).

Nach „Industries and Iron" hat man in Jersey City bei New-York einen erfolgreichen Versuch mit der galvanischen Verkupferung eines alten, bereits in sehr schlechtem Zustande befindlichen, eisernen Schleppdampfers ausgeführt.

Hölzerne Behälter von etwa 1,5 × 1,5 m Wandfläche der Schiffswand gegenüber, und an dieser Seite sowie oben offen, sind so gearbeitet, dass sie sich der Schiffswand möglichst gut anfügen. Ihre anfängliche Tiefe beträgt etwa 0,450 m. Bei wiederholtem Gebrauch und fast ebenso häufigem Nacharbeiten der Anlagerungsflächen des Holzkastens an die Schiffswand wird die Tiefe natürlich geringer.

Sobald der Behälter angebracht ist und alle Fugen mit Werg u. dergl. abgedichtet sind, wird ersterer mit einer Säurelösung gefüllt, um die Metallfläche zunächst zu reinigen. Diese „Beize" bleibt 24 Stunden in Thätigkeit; sie wird dann entfernt. Die gebeizte Fläche wird gründlich gereinigt. Nun füllt man den Kasten mit einer Kupfercyanidlösung, hängt als Anoden Kupferplatten ein und indem man einen Strom von 6 Volt (!) und 900 Ampère in Thätigkeit setzt, macht man den Schiffskörper zur Kathode. Die Stromdichte beträgt also mehr als 500 A. per qm. Nachdem man so 24 Stunden lang gearbeitet hat und die Cyanidlösung durch eine Sulfatlösung ersetzt ist, elektrolysirt man noch 4 Tage lang weiter, um so einen Kupferniederschlag von etwa 1,6 mm Stärke zu erzeugen. Die Lauge wird dann abgelassen, der Kasten entfernt und die verkupferte Fläche gut abgespült. Man wiederholt dieses Verfahren, bis der ganze Schiffskörper bedeckt ist, indem man dafür sorgt, dass die folgenden Niederschläge stets ein wenig über die alten übergreifen.

Die Vortheile von Kupferüberzügen auf Schiffskörpern sind ja bekannt. Sie waren durch mechanisches Plattiren auf Eisenkörpern zwar anzubringen, doch lag Gefahr vor, dass zwischen dem Kupfer, dem Seewasser und dem Eisen in Folge von Undichtigkeiten eine galvanische Thätigkeit sehr zum Nachtheile des Eisens einsetzte. Wenn, wie berichtet wird, hier die Dichtigkeit der Bedeckung eine absolute ist, würde jener Uebelstand ja beseitigt sein und würde sich eine Verkupferung mit Rücksicht auf die Ersparung der ungeheuren Kosten häufig erforderlicher Reinigungen schnell fahrender Schiffe leicht bezahlt machen.

Eisengegenstände vor dem Verrosten zu schützen werden von Schmidt (D. R. P. Nr. 80740 vom 26. Novbr. 1893) galvanische Ueberzüge von Kadmium-Kupfer- oder Kadmium-Zink-Legirungen empfohlen. Die betr. Gegenstände werden bei der Elektrolyse von Doppelcyaniden der genannten Metalle als Kathoden benutzt.

Der galvanischen Verzinkung wendet man in den letzten Jahren erhöhte Aufmerksamkeit zu. K. Richter hat die Bedingungen für eine gute Verzinkung in eingehenden Berichten an die Berg- und Hüttenmännische Zeitung (1895, Nr. 15 u. 18) und an die Zeitschrift

für Elektrochemie einer Besprechung unterzogen. Wir brauchen an dieser Stelle nicht näher darauf einzugehen, da die Abhandlung in Form einer selbstständigen kleinen Brochüre im Buchhandel zu haben ist (s. Empfehlenswerthe Bücher am Schlusse dieses Bandes).

Zu dem in unserm vorjährigen Berichte erwähnten Verzinkungsverfahren von Cowper-Coles, das auch in Deutschland patentirt worden ist, sind aus der Patentschrift D. R. P. Nr. 79447 noch folgende Angaben hinzuzufügen:

Die Erfinder arbeiten mit etwa 50 A. auf 0,1 qm. Um ferner dem Niederschlage Glanz zu verleihen, soll die Stromdichte alle 8 Minuten 1 Minute lang erheblich gesteigert werden.

Der Elektrolyt ist eine alkalische Zinklösung, in welche, wie bekannt, während der Elektrolyse Metallstaub eingestreut und in der Schwebe gehalten wird.

Ein neueres englisches Patent, Nr. 19797 von 1894, betrifft hauptsächlich eine „Nachkur“ der galvanisirten Gegenstände. Dieselben werden zuerst nach dem schon mehrfach erwähnten Verfahren elektrolytisch verzinkt. Da der erhaltene Ueberzug aber, trotzdem er hinreichende Festigkeit besitzt, ein mattes Aussehen zeigt, so sollen die betreffenden Gegenstände durch ein Bad aus geschmolzenem Metall gezogen werden, dessen Schmelzpunkt unterhalb des Schmelzpunktes des Zinks liegt. Nach Verlassen des Bades wird das anhängende Metall durch Reibvorrichtungen abgerieben. Es bleibt dann das Zink blank und dicht zurück.

Auch durch Eintauchen der Gegenstände in Cadmium- und andere Metallsalzlösungen sollen die „Poren geschlossen werden“.

Heathfield (Engl. P. Nr. 5537 von 1894) will die Mängel galvanischer Zinküberzüge durch Quecksilber beseitigen. Nach erfolgter Reinigung der Gegenstände erhalten dieselben einen dünnen elektrolytisch erzeugten Quecksilberüberzug. Auf dem Quecksilber wird dann das Zink niedergeschlagen. Soll der Ziüküberzug recht blank werden, erhält er noch eine schwache Quecksilberfällung.

In den Elektrolysirgefässen drehen sich Fässer aus durchlochten Holzdauben *A*. Eine durch die Böden *B* führende, bei *E* gelagerte Welle *C* trägt die Trommel. Die Welle umgeben im Inneren der Trommel das Rohr *D* und ein aus Eisendrahtgaze oder gelochtem Eisenblech bestehender, an den Platten *G* und G^1 befestigter Cylinder *F*. *D*, *F* und *G* stehen in elektrischer Verbindung. *G* ist ferner leitend mit dem äusseren in einen Quecksilbertrog *J* eintauchenden Flansche *H* verbunden. Während des Betriebes bilden *D*, *G*, G^1 und *F* mit Inhalt, Zinkbrocken, die *A*node.

Fig. 151.

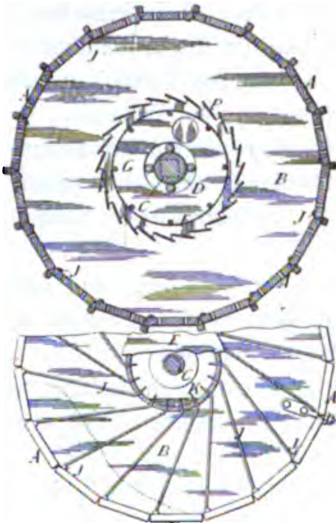


Fig. 151 *A*.

Im Innern der Trommel entlang den Dauben liegen halbrunde Eisenstäbe *J*, welche in der in Fig 151 *A* dargestellten Weise nach einem ringförmigen Quecksilbertroge *K* hingeführt sind. Eine der Wände dieses Troges steht in elektrisch leitender Verbindung mit dem Flansch *M*, welcher sich ebenfalls in einem Quecksilbertroge bewegt. Aus Fig. 151 *A* sieht man, dass nur die mit den zu verzinkenden Gegenständen bedeckten Stäbe *J* durch das Quecksilber in *K* in den Stromkreis eingeschaltet sind, so dass kein nennenswerther Stromverlust zur unnöthigen Verzinkung dieser Kontaktstäbe zu befürchten ist.

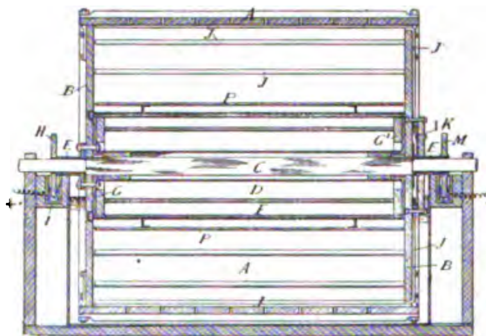


Fig. 152.

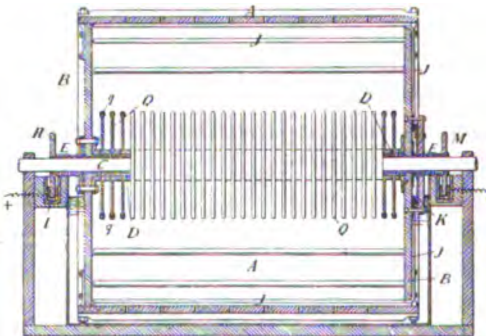


Fig. 153.

Wendet man Elektrolyte an, welche den Cylinder *F* angreifen könnten, so werden auf das Rohr *D* als Anoden die Zinkplatten *Q* aufgesetzt. Damit in diesem Falle Kurzschlüsse durch die zu verzinkenden Gegenstände zwischen den Elektroden verhindert werden, setzt man auf die Ständer der Zinkplatten Kautschukringe *q* von **U**-förmigem Querschnitt.

Ein zweites Patent von Heathfield und Rawson (Engl. Patent Nr. 16 105 von 1894) sagt im Wesentlichen nichts anderes, als das vorstehend beschriebene. Es wird auf den zu ver-

zinkenden Gegenständen entweder zuerst Quecksilber niedergeschlagen, oder wo dies wegen der mangelnden Legirungsfähigkeit des betreffenden Metalls mit Quecksilber nicht haften würde, soll ein Zinkamalgam gewissermassen als Grundirungsmetall gefällt werden.

Um Aluminiumgegenstände mit anderen Metallen zu überziehen, werden erstere nach Oppermann (D. R. P. Nr. 82423) in ein auf einer Temperatur von 66° C. gehaltenes Quecksilber-Kaliumcyanidbad eingetaucht, um dann als Kathoden in das elektrolytische Bad eingehängt zu werden. Dieses enthält als Elektrolyten am besten Lösungen der Cyanidsalze des niederzuschlagenden Metalles und Anoden aus letzterem. Es ist unter Umständen empfehlenswerth, den Gegenstand erst mit einem Metalle, z. B. Kupfer zu grundiren, um dann erst das andere Metall, z. B. Silber oder Nickel niederzuschlagen.

Zu demselben Zwecke behandelt Legate (Engl. P. Nr. 5789 von 1895) die Metallgegenstände zuerst mit einem Bade von verdünnter Schwefel- und Borsäure (auf 1 l Wasser etwa 22 g Schwefelsäure und 2,5—3 g Borsäure). Nun erfolgt ein Eintauchen in verdünnte, etwa 45° C. warme Aetzkalilösung und ein Abwaschen in Wasser. Eine neue Beize, in welche die Gegenstände eingetaucht werden, besteht aus 4,5 l Schwefelsäure, 1,8 kg Natronsalpeter, 60 g Salzsäure und 0,8 g Russ. Diesem Bade folgt nach vorherigem Abspülen ein solches aus 4,5 l Wasser, 2,25 l konzentrirter Ammoniaklösung, 1,8 kg Cyankalium, 0,23 kg Chlorzink, 0,15 kg Pottasche und 0,012 kg Arsenik bei einer Temperatur von 38°. Schliesslich soll ein Bad aus 4,5 l Wasser, 6,8 l konzentrirter Ammoniaklösung, 0,9 kg Cyankalium, 0,36 kg Soda, 0,12 kg Kupferchlorid und 0,075 kg Arsenik die Poren der Gegenstände schliessen. Nachdem sie auch diese Behandlung überstanden haben, sollen sie sich in geeigneten Bädern mit beliebigen Metallüberzügen versehen lassen.

Altmann benutzt, um Metalle mit Legirungen, speziell Platinlegirungen zu überziehen (U. S. A. P. Nr. 543824 vom 30. Juli 1895), Legirungen von Platin mit dem betreffenden Metalle als Anoden, Salze beider Metalle als Elektrolyte, Neutralisationsmittel für etwa frei werdende Säuren und Zusätze organischer Stoffe, wie Aethylamin, Methylamin, Pyridin und andere organische Basen.

Liste von Patenten betreffend Galvanoplastik und Galvanostegie.

Deutsche Patente.

Schmidt Nr. 80740.
Boas Nr. 82247.
Endruweit Nr. 82664.
Burdett Nr. 83615.
Basse & Selve Nr. 84298.
Dumoulin Nr. 84834.

Englische Patente.

Klein Nr. 563 von 1895.
Legate Nr. 5789 von 1895.
Cowper-Coles Nr. 19797 von 1894.
Berkenhoff Nr. 12275 von 1895.
Bossard Nr. 14031 von 1895.
La Société des Cuivres des France Nr. 23679 von 1894.
Mayer Nr. 20807 von 1895.

Amerikanische Patente.

Anderson Nr. 534942.
Sanders Nr. 541986.
Engelhardt Nr. 544668.

Anorganische Verbindungen.

1. Einfachere Verbindungen der Metalle und Metalloide.

Hydride.

Zur Kenntniss der Wasserstoffverbindungen oder Wasserstofflegirungen mit Metallen kann die weitere Verfolgung einer interessanten Beobachtung von Reed (Franklin Institute Journal, Bd. 139, S. 283) möglicherweise wichtige Aufschlüsse geben. Gelegentlich der Ausführung von Versuchen zur Ermittlung der Wirkung verschiedener Elektrolyte auf Bleielektroden, wurde der Strom auch durch eine wässrige Lösung von Dinatriumphosphat geleitet, ohne besonders ungewöhnliche Ergebnisse zu liefern. Als aber einmal ohne vorherige Stromunterbrechung die Kathode aus dem Bade gehoben wurde und sich nur noch ein kleiner Theil derselben in der Flüssigkeit befand, bildete sich plötzlich eine schwarze Trübung in der umgebenden Flüssigkeit. Diese Trübung rührte von einem dunkel bleifarbigen, schnell sich zu Boden setzenden Niederschlage her, von welchem sich grössere Mengen herstellen liessen. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, lieferte er beim Reiben im Achatmörser eine glanzlose, gummiartige Masse. An der Luft erhitzt entzündete sich das eigenartige Produkt plötzlich, um unter Feuererscheinung zu gelbem Bleioxyd zu verbrennen. Unter Luftabschluss in einem Glasrohre erhitzt, lieferte es ein Bleikorn. Von einer Gasabgabe erwähnt Reed nichts.

Die bei den Versuchen benutzte Elektrode bot ein eigenthümliches Aussehen dar. Sie war unten zugespitzt und hatte eine glänzende, polirt erscheinende Oberfläche.

Der Niederschlag wurde erhalten in den Lösungen folgender Stoffe:

Kaliumsulfat,	Kaliumrhodanid,
Kaliumbisulfat,	— ferrocyanid,
Natriumorthophosphat,	— ferricyanid,
Dinatriumphosphat,	— jodid,
Mononatriumphosphat,	— bromid,
Magnesiumsulfat,	— carbonat,
Calciumsulfat,	Calciumchlorid,
Aluminiumsulfat,	Strontiumsulfat,
Ammoniumoxalat,	Manganchlorür,
Natriumhypophosphit,	Borax,
— sulfid,	Kaliumacetat,
— thiosulfat,	Ammoniumhydrat,
— sulfit,	— sulfid,
— chlorid,	Phosporsäure.
Kaliumchlorat,	

Der Niederschlag konnte nicht erhalten werden in den Lösungen folgender Stoffe:

Bariumhydrat,	Essigsäure,
— chlorid,	Oxalsäure,
Calciumhydrat,	Ammoniumacetat,
Ammoniumcarbonat,	— nitrat,
Strontiumnitrat,	— chlorid,
— chlorid,	Kaliumbichromat,
Schwefelsäure,	— nitrat.

Ferner konnte der Niederschlag begreiflicherweise nicht in Salzlösungen erhalten werden, aus denen bei der Elektrolyse Metalle ausfielen, ebensowenig in Säuren, die zu Blei eine starke Affinität besitzen.

Aehnliche Versuche wurden mit Kathoden aus Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Cadmium, Silber, Gold, Platin, Wismuth, Arsenik, Antimon und Zinn angestellt. Von diesen zeigte nur Arsen ein dem Blei ähnliches Verhalten. Auf der Oberfläche des Arsenpoles bildete sich eine braune, auf der Flüssigkeit schwimmende Masse, welche schon von Davy als ein Arsenhydrid erkannt war.

An Bleielektroden in Natriumphosphatlösungen war auch etwas Phosphorwasserstoff beobachtet worden.

In Boraxlösungen bildete sich neben dem Bleiniederschlage an der Flüssigkeitsoberfläche ebenfalls eine braune Trübung, welche

jedoch in geringer Entfernung von der Bleielektrode wieder verschwand.

Aus Thiosulfatlösungen schlug sich an der Anode Schwefel nieder: eine Bestätigung der Annahme, dass ein Theil des Schwefels die Stelle von Sauerstoff vertritt.

In Strontiumnitratlösungen entstand um die Kathodenspitze ein blauer Schein.

Wenn Reed zum Schlusse die Ansicht ausspricht, dass diese Resultate die Möglichkeit andeuten, mit hohen Stromdichten andere Produkte als unter normalen Verhältnissen herzustellen, so sei darauf hingewiesen, dass diese Thatsache schon von Bunsen vor 40 Jahren bewiesen wurde.

Carbide.

Unter den Produkten des elektrischen Schmelzofens stehen die Carbide seit einiger Zeit im Vordergrunde des Interesses. Wir haben schon im vorjährigen Jahresberichte die unberechtigten Erfindungsansprüche von Willson, Moissan und anderen zurückgewiesen und können, da nirgends eine Widerlegung der in Zeitschriften (Stahl und Eisen 1895; Zeitschrift für Elektrochemie 1895, II), Büchern (Lexikon der gesammten Technik; Borchers, Elektrometallurgie, II. Aufl. 1895, Braunschweig) und Vorträgen von Borchers vorgebrachten Thatsachen erfolgt ist, diese Angelegenheit als erledigt ansehen. Wer den Patentinhabern Lizenzgebühren zahlen will, mag es thun, nöthig ist es nicht.

Während deutsche Fabriken (Elektrochemische Werke, Bitterfeld und Aluminium-Industrie-A.-G., Neuhausen) in aller Ruhe die Fabrikation dieses Produktes aufgenommen haben, wird in den Vereinigten Staaten, noch ehe die Fabrikation recht im Gange ist, ein etwas mehr als heiteres Gründungs-(Possen- oder Trauer-?) Spiel mit den an dieses Produkt oft recht willkürlich geknüpften Aussichten getrieben. Wir können dem Engineering and Mining Journal unsere Anerkennung nicht versagen, dass es das Getriebe unter der bis zum Platzen aufgetriebenen „Acetylen-Blase“ mit grösster Schärfe beleuchtet und an den Pranger gestellt hat. Die Vertheidigungsversuche der namhaft gemachten Persönlichkeiten gingen in kläglichster Weise dem Kernpunkte des vom Engineering and Mining Journal erhobenen Angriffes aus dem Wege.

Luftschlösser-Architekten haben ja beim Auftauchen der ersten Carbid- und Acetylen-Nachrichten auch in Deutschland nicht gefehlt; sie haben sich aber bald beruhigt, und haben keinen Schaden an-

gerichtet. Es hat sich hier vielmehr eine Anzahl in der elektrochemischen Technik bekannter Firmen mit einigen Bankhäusern zu einer Gesellschaft „Carbid“ vereinigt, welche eine sachgemässe Entwicklung der Carbid-Industrie im Auge hat.

In aller Stille wird ferner von einem grossen Theile der deutschen chemischen Industrie an der Verwerthung der plötzlich zugänglich gewordenen Carbide gearbeitet, und ist es begreiflich, dass gerade jetzt nur wenig über weitere Versuche in die Oeffentlichkeit dringt. — Ueber die bisher von der Willson Aluminium Company zu Spray (Nord Carolina) benutzten Oefen und die dort übliche Arbeitsweise entnehmen wir der Electrical World folgende Notizen:

In das mit Beschickungsvorrichtungen, Gas- und Flugstaubkanälen versehene Mauerwerk wird der eiserne Schmelztiegel ein-

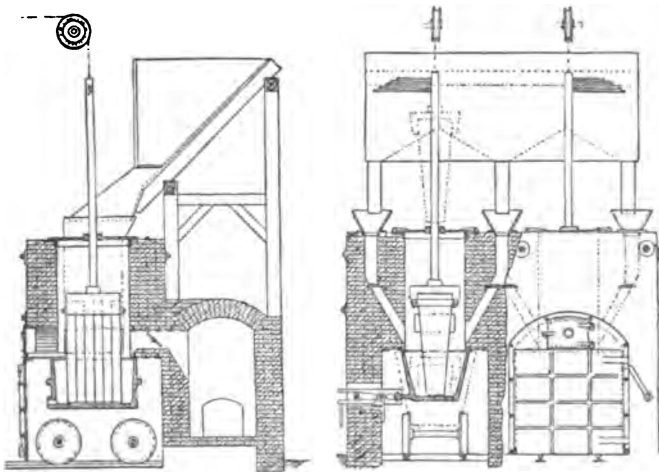


Fig. 154.

gefahren. Letzterer ist im Boden mit 50 mm dicken Kohleplatten ausgelegt und bildet so einen der Lichtbogenpole. Zum Schutze der Seitenwände genügt der unzersetzt bleibende Theil der Beschickung. Die andere Elektrode besteht aus 100 mm dicken und 915 mm langen Kohleplatten, von denen 6 Stück zu einem Blocke von 915 mm Länge, 300 mm Breite und 200 mm Dicke durch einen Theer-Kokspulver-Kitt zusammengesetzt sind. Diese Blöcke werden von einer auf und ab beweglichen eisernen Klammer gehalten.

Man nähert nun den oberen Pol dem Tiegelboden und füllt die Tiegel mit der an sich nicht leitenden Beschickung. Der durch einen Wechselstrom erzeugte Lichtbogen schmilzt die Masse, welche sich

zu Carbid umsetzt und nun den Strom leitet, so dass der von der allmählich zu hebenden oberen Elektrode ausgehende Lichtbogen zu der Schmelze überspringen kann. Nach etwa drei- bis fünfstündigem Betriebe hat sich genug Calciumcarbid angesammelt; der Strom wird nun unterbrochen; den Ofen lässt man etwa eine Stunde lang kühlen und entfernt dann das Carbid.

Heute wird folgender Kostenanschlag für eine Tonne (kurze Tonne von 2000 engl. Pfd. = 906 kg) aufgestellt:

2000 lbs. Kalk	Doll.	4,00
1500 „ Koks	„	2,25
Arbeit	„	5,50
Zinsen (6 % von 10000 Doll.) . . .	„	2,00
Elektrodenkohle	„	0,50
Kraft zu 10 Doll. per Jahr und P. S. .	„	5,47
Generalunkosten	„	1,00
Im Ganzen	Doll.	20,72.

Eine Tonne von 1000 kg würde demnach jetzt auf etwa 97 Mk. zu stehen kommen (vergl. dagegen Zeitschrift für Elektrochemie 1895, Bd. II, S. 8). Das Carbid ist also inzwischen nicht billiger geworden. Ein anderer von Clark zur Carbidfabrikation vorgeschlagener Ofen wurde schon unter den thermoelektrischen Vorrichtungen als Copie des Cowles-Ofens für die Aluminium-Bronze-Gewinnung erwähnt.

Auch Gearing's Ofen zur Carbidgewinnung enthält nichts Neues. Nach dem englischen Patente Nr. 1807 von 1895 soll, um eine möglichst gleichmässige Erhitzung der Beschickung eines elektrischen Lichtbogen-Schmelztiegels zu erzielen, der in den Tiegel eingehängte Kohlepol während des Betriebes zwischen Tiegelachse und Tiegelwand konzentrisch zu letzterer über die Beschickung geführt werden. — In ähnlicher Weise sich bewegende Pole hat übrigens Kiliani schon vor 6 Jahren angewandt.

Die Erwartungen, Calciumcarbid als Desoxydations- und Kohlungsmittel in der Flusseisenfabrikation zu verwenden, haben sich nicht erfüllt. Wie H. Wedding gelegentlich seines Berichtes über das Düdelinger Kohlungsverfahren (Stahl und Eisen 1895, S. 574) mittheilt, hat das Calciumcarbid keinerlei chemischen Einfluss auf die Schmelze ausgeübt, während das mechanisch beigemengte Carbid die Eigenschaften des Eisens sogar ungünstig beeinflusste. Ausserdem machte sich beim Auswalzen der mit Calciumcarbid versetzten Blöcke zu Knüppeln ein die Hütte verpestender Geruch nach Acetylen bemerkbar, ein Uebelstand, der allein den Carbidzusatz unmöglich machen würde.

Auch über das nächstliegende Zersetzungsprodukt des Calciumcarbides, das Acetylen, lauten die Nachrichten widersprechend. Die Litteratur über Acetylen ist schon weit umfangreicher geworden, als die über das Calciumcarbid; wir müssen aber hier eine Grenze ziehen und können unsern Bericht nicht auch auf dieses Produkt noch ausdehnen, da es zu seiner Herstellung aus Calciumcarbid der Hülfe der Elektrizität nicht mehr bedarf.

Von anderen Carbiden wurde das Berylliumcarbid von P. Lebeau (Compt. rend. 1895, 121, 496; L'industrie électrique 1895, 458) durch Erhitzen eines innigen Gemisches von reinem, aus Smaragd gewonnenen Berylliumoxyd mit Zuckerkohle in einer Kohlenröhre im Moissan'schen elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 950 Ampère und 40 Volt erhalten. Bei Anwendung schwächerer Ströme resultirten stickstoffhaltige Produkte.

Berylliumcarbid ist eine geschmolzene, röthliche Masse von krystallinischem Bruch, die sich aus mikroskopischen hexagonalen, braungelb durchscheinenden Kryställchen zusammensetzt, härter als Quarz und vom spezifischen Gewichte 1,9 bei 15°. In seinen chemischen Eigenschaften zeigt es grosse Uebereinstimmung mit dem Aluminiumcarbid, besonders darin, dass es von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Berylliumhydroxyd und Methan zersetzt wird. Die Reaktion verläuft langsam, auch in Gegenwart von Säuren; dagegen geht sie rasch und vollständig beim Kochen des Carbids mit konzentrirter Kalium- oder Natriumkarbonatlösung vor sich, wobei eine lösliche Alkaliverbindung des Berylliums gebildet wird. Von Chlor, Brom, Sauerstoff, Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff wird das Carbid in der Hitze in die entsprechenden Berylliumverbindungen übergeführt; kochende konzentrirte Schwefelsäure wird von ihm reduzirt, von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wird es, wenn die Säuren verdünnt sind, beim Kochen zersetzt. Von schmelzendem Kaliumkarbonat wird es heftig angegriffen, dagegen nicht von dem Chlorat und dem Nitrat. Eine höhere Verbindungsstufe des Berylliums mit Kohle scheint nicht zu existiren, da der bei der Bereitung des Carbids im Ueberschuss zugesetzte Kohlenstoff als Graphit wiedergewonnen wird. Nach der Analyse und seiner Analogie mit dem Aluminiumcarbid besitzt das Berylliumcarbid die Zusammensetzung Be_4C_3. Die Beryllerde ist demnach ein Sesquioxyd Be_2O_3.

Die Fabrikation des als Carborundum bekannten Siliciumcarbides oder Kohlenstoffsilicides scheint trotz eines in Deutschland gemachten Versuchs vorläufig nur in den Vereinigten Staaten Nordamerikas Fuss fassen zu können. Ueber den jetzt zur Ver-

wendung kommenden Ofen haben wir nach der deutschen Patentschrift Nr. 85192 schon unter den elektrochemischen Vorrichtungen berichtet. Nach der gleichen Quelle hat sich aber auch eine theilweise neue Zusammensetzung für die Materialmasse aus der Zweckmässigkeit der Anwendung einer Mischung ergeben, welche ausser dem kohlenstoffhaltigen und siliciumhaltigen Material mit geeignetem Flussmittel eine Substanz enthält, die den elektrischen Widerstand der Masse vergrössern hilft, während sie die Masse mehr und mehr porös macht und so den Gasen ein leichteres Entweichen durch die Masse ermöglicht. Demgemäss wendet man eine in den Verhältnissen zu variirende Mischung folgender Zusammensetzung an: 20 Gewichtstheile Kohle (Koks oder dergl.) in kleinen Partikeln, 29 Theile Sand,



Fig. 155.

5 Theile gewöhnlichen Salzes und 2 Theile Sägemehl oder Kork, an Stelle dessen anderes, ähnlich wirkendes Fasermaterial in genügender Menge angewendet werden kann.

Ueber die jetzige Arbeitsweise mag dann noch aus einem Berichte der Electrical World über die am 19. Oktober 1895 erfolgte Inbetriebsetzung der Fabrik der amerikanischen Carborundum Company zu Niagara-Falls Folgendes entnommen sein. Wie man schon aus den beigefügten Abbildungen (Fig. 155 und 156) sieht, ist der ganze Ofen aus trocken, ohne Mörtel zusammengelegten Steinen aufgeführt; er hat eine Länge von etwa 4,6 m und eine Breite von 2,1 m. In die Mitte der Vorder- und Rückwand ist je ein Bronzekörper eingesetzt, an welchem aussen vier Kabel zur Verbindung mit den Hauptleitungen angeschraubt sind, während in die Innenseite

eines jeden dieser Bronzeköpfe 60 Kohlenstäbe von je 75 mm Durchmesser und etwas mehr als 600 mm Länge eingesetzt sind. Der eigentliche Ofenraum, in welchem diese Stabbündel endigen, fasst ungefähr 10 Tonnen der bekannten Beschickung. Mitten in diese letztere, von dem einen bis zum andern Kohlenbündel reichend, stampft man eine cylindrische Schicht von grobem Kokspulver ein. Letztere bildet also den Erhitzungswiderstand; sie ist 540 mm dick und 2750 mm lang und wird durch den ganzen Strom der Anlage von 1000 P. S. erhitzt. Etwa zwei Stunden nach Inbetriebsetzung des Ofens (das wäre sehr lange und würde darauf schliessen lassen, das man nicht gleich vollen Strom gab. — Verf.) beginnt eine lebhafte Kohlenoxydentwicklung. Das aus den Mauerfugen und Kratern



Fig. 156.

der Beschickung hervordringende Gas entzündet sich und verbrennt mit blauer Flamme. Die Wärme dringt aus dem Innern allmählich nach aussen vor, so dass nach 12 Stunden die oben liegende Deckenschicht der Beschickung rothglühend erscheint. Nach 24 Stunden, oder früher, wenn Anzeichen der Beendigung der Reaktion erkannt werden, schaltet man den Strom aus.

Entfernt man nach einiger Zeit die Kabel und eine der Ofenwände, so dass sich dem Beschauer ein Querschnitt des Ofens darstellt, so findet man den ursprünglich aus Koks hergestellten Kern noch fast vollständig erhalten. Dieser besteht aber nicht mehr aus Koks, sondern aus fast reinem Graphit, da sich die Verunreinigungen des Kokses verflüchtigt haben; der Gewichtsverlust der Masse beträgt etwa 25 %. Rings um den Graphitkern hat sich ein Hohlcylinder

aus schön krystallisirtem Siliciumcarbid gebildet. Die Grösse der Krystalle nimmt allerdings schnell ab, so dass etwa 400 mm von der Innenseite des Krystallcylinders jede Krystallformation verschwunden ist. Es folgt nun eine etwa 50 mm dicke, hellgraue, amorphe Schicht, ebenfalls aus Siliciumcarbid bestehend. An diese endlich schliessen sich mit ganz plötzlichem Farbenumschlag in Schwarz gesinterte Massen noch unzersetzter Beschickung an.

Jeder Ofen liefert etwa zwei Tonnen Carbid von einer 24stündigen Schicht.

Die weitere Behandlung dieses Produktes besteht in Zerkleinerung auf schweren Kollergängen, Waschen mit Säure und Wasser, Trocknen und Sieben. Ueber die Verwendungsarten des so gereinigten und der Korngrösse nach geschiedenen Pulvers ist schon genug veröffentlicht.

Silicide.

Durch Erhitzen von Eisen mit Silicium unter verschiedenen Bedingungen, sowohl im elektrischen Ofen wie nach gewöhnlichen Methoden, selbst ohne den Schmelzpunkt des Eisens zu erreichen, erhielt Moissan (Comptes rendus, Bd. 121, Heft 19) ein Eisensilicid der Formel Fe_2Si.

Durch Erhitzen von Chrom mit Silicium im Wasserstoffstrome auf 1200° oder in seinem elektrischen Ofen durch einen Strom von 50 Volt 900 Ampère (9 Minuten lang) entstand ebenfalls ein von überschüssigem Metalle eingeschlossenes Silicid der Formel Cr_2Si.

Dasselbe Resultat ergab ein Versuch mit 60 Theilen Kieselsäure, 200 Theilen Chromoxyd und 70 Theilen Zuckerkohle. Dauer der Erhitzung 10 Min., Strom 900 Ampères 70 Volts.

Vigouroux (Comptes rendus 1895, Bd. 121, S. 686) hat durch Erhitzen eines Gemisches von Silicium (10 %) mit Nickel oder Kobalt (90 %) Silicide der Formel $SiNi_2$ und $SiCo_2$ erhalten. Anfangs wird das Silicium aufgenommen, dann verdampft der Ueberschuss von Metall, bis das Carbid fast rein zurückbleibt.

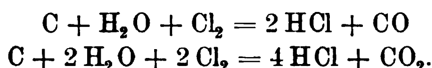
Beide Silicide besitzen stahlgrüne Farbe und Metallglanz; sie sind vollständig krystallisirt; ihre spezifischen Gewichte sind 7,2 bezw. 7,1. Sie schmelzen leichter als Silicium oder die betreffenden Metalle und sind auch bei hohen Temperaturen sehr beständig. Sauerstoff oxydirt sie bei Rothglut. Auch von Chlor bei Rothglut, schwieriger von Brom und Jod, sehr leicht aber von Fluor werden sie angegriffen. In Flusssäure lösen sich die Carbide leicht, lang-

samer in den übrigen Säuren. Königswasser zerstört die Krystalle vollständig. Gelöste Alkalihydrate sind ohne Einwirkung. Geschmolzene Carbonate der Alkalien mit oder ohne Salpeterzusatz bilden Alkalisilikat und Nickel- oder Kobaltoxyd.

Mangansilicid stellte Vigouroux (Comptes rend. 1895, 121, 771) durch Erhitzen eines Gemenges von Mangan und Silicium, oder eines Gemenges von Kieselsäure, Manganoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen dar. Es konnte so aber nur mit Graphit, Siliciumcarbid u. s. w. verunreinigt erhalten werden. In völliger Reinheit wurde es durch Erhitzen eines Gemenges von Silicium und Manganoxyd im Wasserstoffstrom in einem Porzellanrohre auf eine dem Erweichungspunkt des letzteren naheliegende Temperatur gewonnen. Es ist metallglänzend, stahlgrau, sehr hart und spröde, schmilzt bei sehr hoher Temperatur, krystallisirt schön und hat die Zusammensetzung Mn_2Si. Sein spezifisches Gewicht ist bei 15°: 6,6. Es ist unveränderlich an der Luft, zersetzt Wasser erst bei Rothglut, wird aber von Säuren verhältnissmäsig leicht angegriffen.

2. Säuren und Salze.

Wir wiesen schon im vorjährigen Berichte auf die Thatsache hin, dass man in Betracht ziehe, die bei der elektrolytischen Alkaliindustrie und bei einigen zur Metallgewinnung vorgeschlagenen Methoden auftretenden Chlormengen auf Salzsäure zu verarbeiten und mag heute eine Methode von Lorenz (Engl. P. Nr. 25073 von 1894) erwähnt sein; nach dieser erhält er Salzsäure durch Ueberleiten eines Gemisches von Chlor und Wasserdampf über schwach rothglühendes, kohlenstoffhaltiges Material (Koks, Holzkohle, Anthracit):



$$C + H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + CO$$
$$C + 2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + CO_2.$$

Die sehr reine Salzsäure wird in üblicher Weise verdichtet, und kann auch das CO-CO_2-Gemisch zu bekannten Zwecken Verwendung finden.

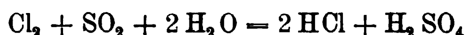
Um aus Stickstoff und Sauerstoff mittels dunkler elektrischer Entladungen Salpetersäure herzustellen, erhält man nach den bisher bekannten Vorschriften sehr unbefriedigende Ausbeuten. Bessere Resultate werden nach Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 85103) erzielt, wenn man die Luft oder das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff mit Ammoniakgas vermischt und diese Mischung der dunkeln elektrischen Entladung aussetzt; dann schlägt sich festes salpetersaures Ammoniak an den Wänden des Apparates nieder, und zwar

in bedeutend grösserer Menge, als bei den oben erwähnten, bereits bekannten Versuchen. Wichtig ist hierbei, dass sowohl die Luft, als das Ammoniakgas sorgfältig getrocknet sind. Man kann auf diese Weise, wenn man die Mischung richtig wählt, sämmtliches Ammoniakgas in Ammoniumnitrat verwandeln.

Die Wirkung wird noch verstärkt, wenn man die Luft vor deren Eintritt in den Raum der dunkeln Entladung ozonisirt hat; die Hauptreaktion findet jedoch stets bei dem Zusammentreffen mit dem Ammoniakgas und unter der gleichzeitigen Einwirkung der dunkeln Entladung statt.

Bei der Ausführung des Verfahrens wird in der Weise vorgegangen, dass durch einen im Prinzip den Ozonapparaten ähnlichen Entladungsapparat ein Gemenge von Luft, welche vorher durch Schwefelsäure, und Ammoniakgas, welches vorher durch Natronkalk getrocknet ist, in langsamem Strom geführt und auf diese Weise der elektrischen Entladung ausgesetzt wird. Als eine für die praktische Ausbeute zweckmässige Gasmischung hat sich bewährt das Verhältniss von 1 Vol. Luft zu $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ Vol. Ammoniak. Da ein schwacher Ammoniaküberschuss den Verlauf der Reaktion nicht stört, so kann zur Sicherheit mit einem solchen gearbeitet und das entweichende Ammoniak behufs Wiedergewinnung an der Ausströmungsöffnung in einer Vorlage aufgefangen werden.

Um die schon von Faraday beobachtete Schwefelabscheidung bei der Elektrolyse der Lösungen schwefliger Säure zu vermeiden, führt Wacker (Engl. P. Nr. 3183 von 1895) diesen Prozess bei Gegenwart von Halogen-Wasserstoff-Säuren aus. Entsprechend folgender Umsetzung:



$$Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + H_2SO_4$$

wird durch das aus Salzsäure z. B. abgeschiedene Chlor sämmtliche schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt.

Die Arbeitsweise besteht einfach darin, eine wässrige Lösung von Salzsäure oder Salz unter beständigem Zuleiten eines schwachen Stromes von Schwefeldioxyd so zu elektrolysiren, dass stets etwas Chlor im Ueberschuss vorhanden ist. Nachdem sich eine hinreichende Menge Schwefelsäure gebildet hat, wird die in letzterer vorhandene Salzsäure durch Erwärmen und Einblasen von Luft ausgetrieben.

Darlings Verfahren der Schwefelsäurefabrikation (U. S. A. P. Nr. 541 579 vom 25. Juni 1895) besteht darin, dass er die für den üblichen Schwefelsäurebetrieb erforderlichen Stickoxyde durch Elektro-

lyse geschmolzener Nitrate innerhalb der Röstgaskanäle herstellt. Seine Nitrat-Elektrolyse wurde schon im vorigen Jahrgange der Zeitschr. für Elektrochemie als werthlos gekennzeichnet.

Vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkte gleich interessant sind die Untersuchungen von Elbs und Schönherr über die Bildung von Ueberschwefelsäure (Ztschr. für Elektrochemie I, 417, 468; II, 162, 245) durch Elektrolyse von Schwefelsäure. Bei den Versuchen bestanden die Anoden stets aus Platin, die Kathoden aus Blei. Die Temperatur wurde durch äussere Kühlung des Apparates mit Eis auf 5—6° C. gehalten.

Vorversuche ohne genaue Temperatur- und Strommessungen ergaben, dass bei der Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure (unter 1,2 spez. Gew.) nur wenig Ueberschwefelsäure gebildet wird. Bei einem spez. Gew. der Säure von 1,35 bis 1,5 erreicht die Bildung der Ueberschwefelsäure ein Maximum, darüber hinaus nimmt sie wieder ab. Die gleiche Beobachtung machte Berthelot bereits früher.[1] Das Intervall von 1,2 bis 1,5 spez. Gewicht wurde genauer untersucht.

Die Stromstärke betrug durchgehends 2 A., als Anode wurde ein Platindraht von 2 qcm Oberfläche angewandt, es herrschte also an der Anode eine Stromdichte von 100 Amp. p. qdm. Die Badspannung betrug etwa 5 Volt. Nach einer Stunde wurden je 5 ccm zur Analyse entnommen und der Rest der Flüssigkeit weiter elektrolysirt.

Die Versuche ergaben, dass die Bildung von Ueberschwefelsäure während der ersten Stunde um so reichlicher wurde, je konzentrirtere Schwefelsäure man elektrolysirte. Die Schwefelsäure zerfällt bei grosser Verdünnung völlig in die Ionen (H)(H)(SO_4), bei mässiger Verdünnung theilweise in die Ionen (H) (HSO_4); je konzentrirter sie wird, desto mehr ist der Zerfall in Ionen (HSO_4) vorherrschend. Der Vorgang bei der Elektrolyse scheint nun der zu sein, dass sich die Ionen (HSO_4) bei Abgabe ihrer elektrischen Ladung unter geeigneten Bedingungen gegenseitig binden unter Bildung von $H_2S_2O_8$, Ueberschwefelsäure. Es ist dieser Vorgang ganz analog der Bildung des gewöhnlichen Cl_2-Moleküls aus den (Cl)-Ionen bei der Elektrolyse von Salzsäure; während dort aber unter allen Umständen freies Chlor auftritt, weil die Chlor Atome nur wenig mit Wasser reagiren, müssen bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gewisse Versuchsbedingungen erfüllt sein, damit Ueberschwefelsäure gebildet werden

1) Compt. rend. 90, 269 und 114, 875.

kann, denn die Reste SO_4 sowohl wie HSO_4 setzen sich mit Wasser sofort unter Sauerstoffentwicklung zu H_2SO_4 um. Es ist also erforderlich, dass die (HSO_4)-Ionen gezwungen werden, sich bei Abgabe ihrer elektrischen Ladung ohne Dazwischenkunft von Wassermolekülen zu treffen. Dies erreicht man aber durch Steigerung der Stromdichte.

Man könnte nun annehmen, dass dann die Bildung von Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse der konzentrirtesten Schwefelsäure am reichlichsten sein müsste. Es ist dies aber nicht der Fall, denn Säure von 1,5 spez. Gewicht ergiebt schon wieder eine geringe Abnahme. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass konzentrirtere Schwefelsäure eine geringere Leitfähigkeit besitzt, in Folge dessen wird die gebildete Ueberschwefelsäure als starke Säure schon von Anfang an einen merklichen Theil der Stromleitung übernehmen und dadurch die Ausbeute schlechter werden. Es kommt hinzu, dass die konzentrirteren Säuren zähflüssiger sind und die Ueberschwefelsäure sich in Folge dessen nicht so schnell in der ganzen Flüssigkeit vertheilen kann, sondern länger an der Anode verweilen muss. Auch die auftretende lokale Erwärmung der Anode wird aus dem nämlichen Grunde eine stärkere Zersetzung der Ueberschwefelsäure bedingen.

Durch die Versuche wurde aber noch eine andre Thatsache festgestellt: Der Zuwachs an Ueberschwefelsäure wird geringer, sobald die Flüssigkeit bereits grössere Mengen dieser Säure enthält. Die Ausbeuten der zweiten Stunde sind mit einer einzigen Ausnahme niedriger als die der ersten Stunde. Auch dies erklärt sich ungezwungen aus der Annahme, dass die Ueberschwefelsäure einen Theil der Stromleitung übernimmt. Hierdurch muss natürlich die Ausbeute gleich erheblich verschlechtert werden, da der Verlust ja ein doppelter ist. Der Strom wird theilweise nicht zur Bildung von neuer Ueberschwefelsäure, sondern im Gegentheil zum Zerstören schon vorhandener verwendet. Bei der Elektrolyse von Ueberschwefelsäure erhält man nämlich mehr Sauerstoff, als auftreten könnte, wenn die Anionen dieser Säure mit Wasser wieder Ueberschwefelsäure bilden würden.

Die Bildung der Ueberschwefelsäure durch Elektrolyse wäre nach diesen Darlegungen kein Oxydationsvorgang, sondern eine Aneinanderlagerung von (HSO_4)-Ionen, eine Ansicht, die unsers Wissens zuerst von F. W. Küster ausgesprochen worden ist. Es zeigt sich dieser fundamentale Unterschied deutlich in einer andern Thatsache. Wenn man eine Oxydation bei der Elektrolyse bewirken will, so muss man dafür sorgen, dass an der Anode eine geringe

Stromdichte herrscht, dass die Anode eine möglichst grosse Oberfläche bekommt.[1] Die Bildung der Ueberschwefelsäure wird aber im Allgemeinen um so reichlicher, je grössere Stromdichten man anwendet, sie verschwindet unter Umständen ganz bei sehr geringen Stromdichten.

Den Einfluss der Temperatur betreffend, wurde ermittelt, dass mit steigender Temperatur die Ausbeute stark abnimmt und dass schon bei 60° die Ueberschwefelsäure ebenso schnell zerfällt, wie sie entsteht.

Nach weiteren Versuchen gelang es auch, eine ziemlich konzentrirte Lösung von Ueberschwefelsäure zu gewinnen.

Ein etwa 14 cm hoher, 7 cm weiter Standcylinder war mit einem gut eingeschliffenen dreifach durchbohrten Glasstopfen versehen, durch dessen Bohrungen zwei in Glasröhren eingeschmolzene Platinelektroden, sowie ein Gasableitungsrohr luftdicht eingesetzt waren. In den Cylinder passte eine Thonzelle so hinein, dass zwischen Thonzelle und Cylinder und ebenso zwischen Glasstopfen und Zelle nur ein schmaler Raum übrig blieb. Die Kathode ragte in die Thonzelle und bestand aus einem grösseren, cylindrisch gebogenen Platinblech, während die Anode, ein Platindraht von ca. 2,5 qm Oberfläche, die Zelle in mittlerer Höhe ringförmig umschloss. Die Thonzelle wurde nahezu bis zum Rande mit 110 ccm Schwefelsäure von 400 g H_2SO_4 p. Ltr., der äussere Raum mit 70 ccm Schwefelsäure von 500 g H_2SO_4 p. Ltr. gefüllt und die Anode vor dem Beginn der Elektrolyse frisch ausgeglüht. Der ganze Apparat wurde in einem grösseren Gefäss bis über den Deckel hinaus vollständig in zerkleinertes Eis eingebettet und eine Nacht lang ein Strom von 3—2 A. hindurch geschickt. Gleichzeitig durchfloss der Strom ein grösseres Kupfervoltameter, und ausserdem war ein Knallgasvoltameter so angeordnet, dass es nach Bedarf eingeschaltet werden konnte.

Die Ausbeute betrug zu Beginn des Versuches (aus dem Sauerstoffdefizit berechnet) 70 %, am andern Morgen nach 13stündiger Elektrolyse nur noch 3 %. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen. Im Kupfervoltameter waren 32,5 g Cu transportirt, entsprechend 27,5 A.-St. Die Anodenflüssigkeit betrug noch 58 ccm, sie war frei von Wasserstoffsuperoxyd und enthielt neben 129 g H_2SO_4 510 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr.; die Ausbeute ergiebt sich hiernach zu 29,6 %.

1) Oettel, Ztschr. f. Elektrochemie, I. Heft 3.

40 ccm der gewonnenen Anodensäure wurden bei 0° in einem gekühlten Porzellanmörser mit der berechneten Menge gleichfalls auf 0° abgekühlten Baryumkarbonats verrieben und nach der Ausfällung der Schwefelsäure durch ein gehärtetes Filter gesogen. Das anfänglich von $BaSO_4$ schwach getrübte Filtrat enthielt nach dem Absetzen in der klaren Lösung 519 g $H_2S_2O_8$ p. Ltr. und war frei von Baryum, frei von Schwefelsäure. Ein Platintiegel, in dem eine Probe der Säure abgeraucht wurde, zeigte keine Gewichtszunahme. Beim Versetzen mit Chlorbaryum trat keine Trübung mehr ein und eine Titration mit Natronlauge ergab die Endreaktion, nachdem so viel Alkali zugesetzt war, als die durch Permanganat ermittelte Menge Ueberschwefelsäure zur Sättigung verlangte. Als Indikator diente bei dieser alkalimetrischen Bestimmung wässerige Lösung von Methylorange. Um einer Zerstörung des Farbstoffes durch längeres Verweilen in der überschwefelsäurereichen Flüssigkeit vorzubeugen, wurde derselbe erst zugegeben, nachdem bereits die grösste Menge der freien Säure gesättigt war. Der Farbenumschlag ist dann vollständig bestimmt zu erkennen.

Die gewonnene Ueberschwefelsäure enthielt 519 g $H_2S_2O_8$ im Liter und besass ein spez. Gewicht von 1,30 bei 0°. Durch Verdünnen wurden Lösungen hergestellt, über deren spez. Gewichte und Gehalte die nachstehende Tabelle Auskunft giebt.

Spez. Gewicht $\frac{14^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	$H_2S_2O_8$ Gew. %	$H_2S_2O_8$ g p. Ltr.	H_2SO_4 Gew. %	H_2SO_4 g p. Ltr.
1,042	7,2	75	6,2	65
1,096	15,4	169	13,8	151
1,154	23,6	272	21,4	246
1,246	35,2	438	33,0	411

Des Vergleiches wegen sind in der Tabelle auch die Gehalte von Schwefelsäure gleichen spez. Gewichtes beigesetzt.

In dem untersuchten Intervall von 1,0—1,3 spez. Gew. ist danach Ueberschwefelsäure bei gleichem Gehalt durchgehends spezifisch leichter als Schwefelsäure.

Von jeder Konzentration und auch von der rohen Säure, wie sie direkt durch Elektrolyse erhalten worden war, wurde eine Probe in einem mit Kork verschlossenen Präparatenglas im Zimmer bei Temperaturen zwischen 0°—17° aufbewahrt und von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt an $H_2S_2O_8$ und H_2O_2 untersucht.

Es zeigte sich, dass reine Ueberschwefelsäure ziemlich beständig ist; bei Gegenwart grösserer Mengen Schwefelsäure zersetzt sie sich hingegen schnell, event. unter Umwandlung in H_2O_2.

Sehr rasch ist der Zerfall in höherer Temperatur bei gleichzeitiger Gegenwart von viel freier Schwefelsäure. Die letzten Spuren von Ueberschwefelsäure sind dagegen auch in stark saurer Lösung und sogar bei Gegenwart oxydirbarer Substanzen erst durch längeres Kochen völlig zu zerstören.

Aus den Versuchen über den Einfluss einer Reihe von Sulfaten auf die Bildung von Ueberschwefelsäure ist zu schliessen, dass besonders also die Gegenwart von Ammonium, Kalium und Aluminium in noch unerklärter Weise die Ionisation verdünnter Schwefelsäure in dem Sinne beeinflusst, dass bei der Elektrolyse derselben weit mehr für die Ueberschwefelsäurebildung günstige Ionen zur Entladung gelangen als unter gleichen Umständen bei Abwesenheit dieser Salze.

Einen ähnlichen Einfluss hat Salzsäure. Eine Schwefelsäure ergab 43,9 % Ausbeute an Ueberschwefelsäure. Setzte man zu 50 ccm dieser Säure einen Tropfen konz. Salzsäure, so stieg die Ausbeute sofort auf 69 %. Die Flüssigkeit roch stark nach Chlor. Nach einstündiger Elektrolyse betrug die Durchschnittsausbeute 67,4 %, die Flüssigkeit enthielt 6,12 g $H_2S_2O_8$ (in 50 ccm) und zeigte keinen auffälligen Chlorgeruch mehr. Die Reaktion mit Silbernitrat war sehr viel schwächer als anfänglich. Die Trübung wurde auch nicht stärker durch Zusatz von $FeSO_4$, es scheinen also keine nachweisbaren Mengen von Sauerstoffsäuren des Chlors gebildet, sondern das meiste Chlor als solches gasförmig entwichen zu sein. Die zugesetzte Salzsäuremenge betrug höchstens 0,03 g HCl.

Einen eigenthümlichen Einfluss auf die Bildung der Ueberschwefelsäure übt die Beschaffenheit der Platinanode aus.

Wurde der als Elektrode dienende Platindraht platinirt, so sank bei Säure von 1,22 spez. Gewicht die Ausbeute herab auf 1 % und auf 24,9 % bei Säure von 1,4 spez. Gew. Nach kurzem Ausglühen, wodurch die Elektrode wieder metallisch glänzend wurde, resultirte bei Säure von 1,22 jetzt eine Ausbeute von 29,5 %, bei Säure von 1,4 spez. Gew. eine solche von 77 %. Als die Elektrode einige Minuten mit warmem Königswasser behandelt und nach dem Abspülen nochmals geglüht wurde, erreichte die Ausbeute bei der Säure von 1,22 spez. Gew. den Betrag von 43,9 %. Bei diesen Versuchen war die Stromdichte 50 A. p. qdm Anodenfläche, die Versuchsdauer je 15 Minuten.

Wenn die Elektrode hierauf, wie beim Platiniren, 1 Minute lang in einer verdünnten Platinchlorwasserstoffsäure bei äusserst schwachem Strome als Kathode benutzt worden war, ergab sie mit Säure von 1,22 spez. Gew. eine Ausbeute von 21,3 %, nach 5 Minuten andauerndem Platiniren noch 9,6 %. In beiden Fällen war aber an der Elektrode noch kein Platinmoor zu sehen, sie hatte nur etwas vom Metallglanz eingebüsst.

Was die Anordnung der Elektrode betrifft — es ist natürlich immer nur von der Anode die Rede —, so ist es ohne Weiteres klar, dass es nicht praktisch ist, dieselbe vertikal anzuordnen, denn die Reaktionsprodukte, also auch die Ueberschwefelsäure, sinken bei dieser Stellung längs der Elektrode herab und es entstehen so grössere Verluste durch Elektrolyse schon gebildeter Ueberschwefelsäure. Eine horizontale ringförmige Anordnung vermeidet diesen Fehler.

Ebenso kann man sich aus dem Umstand, dass Säure von 1,45 ein Maximum an Ausbeute ergiebt, leicht ableiten, dass bei Säure unter 1,45 spez. Gew. eine tiefe, bei Säure erheblich über 1,45 spez. Gew. dagegen eine hohe Anordnung der Elektrode die beste Ausbeute liefern wird. Direkte Versuche bestätigen dies.

Wir haben gesehen, dass von allen Metallen das Aluminum am meisten die Bildung der Ueberschwefelsäure begünstigt. Es schien deshalb möglich, als Ausgangsmaterial für andere Salze überschwefelsaures Aluminium benutzen zu können. Da aber das Thonerdesulfat weder in verdünnter Schwefelsäure, noch in reinem Wasser auch nur annähernd so leicht löslich ist als Ammoniumsulfat, kann man damit thatsächlich in keiner Weise so hohe Ausbeuten an Ueberschwefelsäure erreichen, wie sie eine neutrale Ammonsulfatlösung ergiebt. Auch wurde schon oben erwähnt, dass es nicht gelang, eine Ausscheidung von krystall. Thonerdepersulfat zu erzielen. Es mögen deshalb die in dieser Richtung angestellten Versuche übergangen werden.

Das Kaliumsulfat ist noch viel schwerer löslich als Aluminiumsulfat und aus diesem Grunde als Ausgangsmaterial noch weniger geeignet.

Das allein praktische Ausgangsmaterial ist das überschwefelsaure Ammonium, wie schon Berthelot erkannte, und bleibt der von dem einen von uns schon vor zwei Jahren angegebenen Darstellungsweise kaum etwas hinzuzufügen. Die Ausbeute lässt sich noch um ein Geringes erhöhen, wenn man statt von einer sauren Ammonsulfatlösung, von einer neutralen ausgeht und wenn man vor dem jedes-

maligen Wiedersättigen der vom ausgeschiedenen Ammoniumpersulfat abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammonsulfat immer erst mit kohlensaurem Ammonium neutralisirt.

Die Salze der Ueberschwefelsäure sind im Uebrigen von ihrem Entdecker Marshall eingehend untersucht. Ausser mit Kalium scheint Ueberschwefelsäure fast mit keinem Metalle ein schwerlösliches Salz zu bilden.

Zur Herstellung von festem Natriumpersulfat nach Loewenherz (D. R. P. Nr. 81 404) soll wegen der grossen Löslichkeit und der geringen Krystallisationsfähigkeit dieses Persulfates die Arbeit so geregelt werden, dass sich während der Elektrolyse festes Salz ausscheidet. Es befindet sich zu dem Zwecke in dem vom Kathodenraume durch ein poröses Diaphragma getrennten Anodenraume eine Natriumsulfatlösung; der Kathodenraum enthält Schwefelsäure. Bei niedriger Temperatur und hoher Stromdichte (30000 — 60000 A. per qm!) unter Zusatz von Soda und beständiger Kühlung des Elektrolyten soll sich im Anodenraume festes Persulfat abscheiden.

Cyanide und Ferrocyanide will Readman (Engl. P. Nr. 6621 von 1894) dadurch erhalten, dass er durch ein elektrisch erhitztes Gemisch der Oxyde und Carbonate der Alkalien und Erdalkalien mit kohlenstoffhaltigem Material bezw. mit letzterem und Eisen, Stickstoff oder Generatorgase hindurchleitet. Letztere sollen nach Verlassen des Apparates noch als Heizmaterial Verwendung finden.

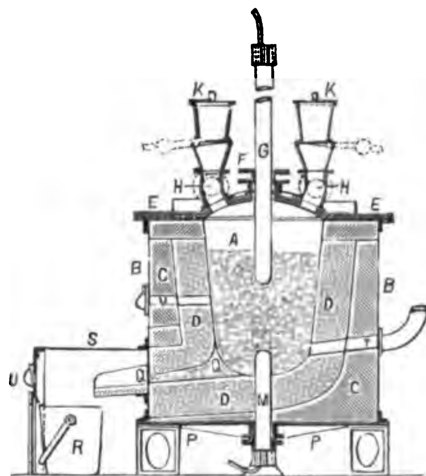


Fig. 157.

Die Einrichtung seines Apparates ist folgende: Der Heizraum *A* befindet sich in einem Eisenblechcylinder *B*, welcher mit einem Chamottefutter (*C*) und einer Kohleausfütterung *D* versehen ist. Auf dem Deckel *E* sind die Fülltrichter *K* (bekannter Siemensscher Konstruktion!) und eine mit Porzellan- und Asbestisolation *F* versehene Oeffnung für den Kohlestab *G* angebracht. Die unteren Enden der Fülltrichter stehen mit den zum Einleiten von Stickstoff bezw. Generatorgas bestimmten Rohren *H* in Verbindung.

Durch die Bodenplatte *P* wird ein zweiter Kohlestab *M* in den Tiegel eingeführt.

Für die fertige Schmelze ist der Abstich *Q* und der Behälter *R* vorgesehen. Beides ist von einem Gehäuse *S* umgeben, welches die Luft von der Schmelze abhalten soll. Die Abgase entweichen durch *T*. Im Tiegel sowie in dem Gehäuse *S* sind Schaulöcher *U* vorgesehen.

Wir haben die Beschreibung dieses Apparates lediglich deshalb wiedergegeben, um zu zeigen, dass letzterer nicht eine einzige Neuerung aufzuweisen hat.

Calciumcyanat wird von Faure (Comptes rendus, 1895, Bd. 121, S. 463) als Düngemittel vorgeschlagen. Es soll erhalten werden, indem man in einem elektrischen Hochofen ein Gemisch aus Kalk und Kohle anfangs auf 1500°, dann bei Gegenwart von Stickstoff auf 2500° erhitzt. Nun erfolgt eine Oxydation durch Luft, deren Stickstoff man mit der Oxydationswärme in die elektrische Erhitzungszone des Hochofens überführt, damit der Wärmeverbrauch ein möglichst geringer werde.

Neutrales Calciumchromit, wie es von Moissan zur Entkohlung von Chrom vorgeschlagen ist, wird von Dufeau durch Erhitzen von 115 g Chromoxyd mit 45 g Kalk im elektrischen Flammofen (50 Volt und 700 Ampère) dargestellt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $CaO \cdot Cr_2O_3$. Das krystallisirte Salz hat eine grüne Farbe, ist durchscheinend, besitzt ein spezifisches Gewicht von 4,8, den Härtegrad 6, und widersteht der Einwirkung der stärksten Säuren. (Comptes rendus, 1895, Bd. 121, S. 689.)

In der elektrolytischen Herstellung von Bleiweiss ist an Vorschlägen schon manches geleistet. Auch dieses Jahr hat wieder einige Früchte für Sammler elektrochemischer Kuriositäten gezeitigt, die kurz verzeichnet werden sollen.

Ueber ein Verfahren von Browne (U.S.A.P. Nr. 496109 und 551361) berichtet Williams in amerikanischen Zeitschriften. — Elektrolyt: Natriumnitrat. Apparat: Holzbottich, durch Diaphragma in zwei Kammern getheilt. Elektroden: Bleianode, Kupferkathode Vorgänge: 1. Im Anodenraume soll Bleinitrat, im Kathodenraume Natronlauge entstehen. 2. Die Bleinitratlösung wird durch die Natronlauge in einem besonderen Gefässe gefällt; es entsteht Bleihydrooxyd und Natriumnitratlösung. 3. Während letztere wieder in den Betrieb zurückgeht, verwandelt man das Bleihydrooxyd mit Natriumcarbonat- oder -Bicarbonatlösung in Bleiweiss, wobei man Aetznatron als Nebenprodukt erhält.

de Ferranti und Noad haben ebenfalls ihr Verfahren D. R. P. Nr. 69044 verbessert! Dasselbe bestand ursprünglich in der Elektrolyse von Ammoniumacetatlösung mit Bleianoden und Kathoden aus beliebigem andern Materiale. In den durch poröse Diaphragmen gebildeten Anodenzellen sollte sich basisches Bleiacetat, in dem Kathodenraume Ammoniak bilden. An E. M. K. verbrauchte man bei 40 A. per qm 1 V. per Bad. Die Lösungen führte man ausserhalb des Bades unter Einleitung von Kohlensäure wieder zusammen. Nachdem nun in dem jetzt vorliegenden Patente, D. R. P. Nr. 84362, gerathen wird, die Anodenlösung häufiger als bisher, nämlich ohne ihre Absättigung abzuwarten, zu fällen, wird schliesslich darauf hingewiesen, dass man bei Benutzung von Bleistaub und Bleiglätte auch ohne Elektrizität auskommen könne. Verschwindet in einem neuen Patente noch das Ammoniak, dann sind wir ja wieder beim französischen Bleiweiss-Verfahren gelandet.

Das einzige Verfahren, nach welchem man Bleiweiss und andere Farben in einer theoretisch und praktisch höchst interessanten Weise direkt elektrolytisch thatsächlich herstellt, ist das von Luckow. Nach Ertheilung der Patente werden wir auf dieses Verfahren in einem der folgenden Jahresberichte zurückkommen.

Ein Verfahren der Herstellung von Bleichromat von Browne und Chaplin (U. S. A. P. Nr. 538998 vom 7. Mai 1895) beruht auf ähnlichen Prinzipien wie das oben erwähnte Bleiweissverfahren. Die Erfinder wollen durch Elektrolyse von Alkaliacetat oder -Nitrat mit Bleianoden bei Benutzung von Diaphragmen zwischen Anoden- und Kathodenraume zuerst lösliche Bleisalze und eine Alkalihydratlösung herstellen. Mit der letzteren soll dann Chromhydrat aus Chromalaunlösungen gefällt werden. Durch Lösen des Chromoxdhydrates in Alkalihydrat und Elektrolysiren dieser Lösung sollen Alkalichromate hergestellt werden, welche schliesslich zur Fällung der anfangs erhaltenen Bleisalzlösung dienen.

Der Patentschrift sind zwar Skizzen und Beschreibungen von Apparaten beigegeben, doch sind erstere so schematisch, letztere so allgemein gehalten, dass eine Wiedergabe derselben zwecklos scheint.

3. Die Alkali- und Chlorindustrie.

Es ist begreiflich, dass über die Erfolge und Misserfolge dieser Industrie während ihrer Entwicklungsperiode nur wenig in die Oeffentlichkeit dringt, denn die Aussenwelt kann der ruhigen Arbeit an der inneren Kräftigung der jungen Technik weniger nützen als schaden.

Wenn wir daher unseren vorigjährigen Bericht über die Gründung elektrochemischer Alkaliwerke heute nur mager ergänzen können, so bedeutet das gewiss keine Misserfolge. Die Schwerpunktsverschiebung in dieser machtigen Industrie ist eine zu grosse, als dass schneller ein Gleichgewichtszustand erreicht werden könnte.

Von neu entstandenen Gesellschaften können wir nur eine ausländische nennen. In England haben sich die Interessenten an den Castner'schen und Kellner'schen Patenten zu einer Castner-Kellner Alkali Company vereinigt, welche, mit einem Kapitale von 6000000 Mark gegründet, den Bau einer grösseren Fabrik zu Weston Point begonnen hat. Dasselbe Verfahren haben sich für Amerika die Mathieson Alkali Co., für Deutschland die Deutschen Solvay-Werke gesichert. Letztere Gesellschaft, welche ebenfalls den Bau einer grösseren Anlage beschlossen hat, ist auch an der englischen Castner-Kellner Co. betheiligt.

Von den Gesellschaften, welche wir in unserm vorjährigen Berichte erwähnten, hat die Electrochemical Company, welche angeblich nach den Methoden von Swinburne und Holland arbeitet, ihren Betrieb begonnen. In dem Berichte des Aufsichtsraths bei Gelegenheit der jährlichen Generalversammlung dieser Gesellschaft berühren die überschwenglichen Lobreden, welche sich das Direktorium spendet, die ganz unbegründeten Anschuldigungen, welche man gegen das Castner-Kellner-Verfahren vorbringt, und die reichlich optimistischen Berichte über die eigenen Leistungen, welche in der Lieferung besseren Chlorkalkes, besseren Aetznatrons und in der Reduktion der Herstellungskosten dieser Produkte um 50 % gegenüber den alten Alkaliprozessen bestehen, nicht gerade vertrauenerweckend. Die schlichten sachlichen Berichte der Castner-Kellner Co. machen einen besseren Eindruck.

Unsere deutschen Werke sind schon aus den oben erwähnten Gründen schweigsamer als die ausländischen, aber sie arbeiten doch rastlos vorwärts und dass es ihnen an Erfolgen nicht fehlt, zeigen die ständigen Vergrösserungen ihrer Anlagen. Wir haben schon allen Grund unsrer elektrochemischen Alkali-Industrie für die Lösung einer hochwichtigen nationalökonomischen Frage dankbar zu sein; sie hat uns gezeigt, dass wir gar nicht so ängstlich den Wasserkräften nachzulaufen brauchen, sondern dass wir in den mächtigen Lagern der ihres geringen Heizwerthes wegen nicht transportfähigen, aber schon durch Tagebau leicht zugänglichen Braunkohlen Norddeutschlands einen für Dampfmaschinenbetrieb, also auch für die Umsetzung in elektrische und transportfähige chemische Energie hinreichend guten

und billigen Brennstoffvorrath besitzen. Vertreter der allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin, besonders der jetzige Direktor der elektrochemischen Werke, Herr Dr. W. Rathenau, erkannten wohl zuerst die Bedeutung dieser Braunkohlenlager für das Arbeitsfeld der elektrochemischen Technik. Die Niederlassung der jetzigen elektrochemischen Werke in Bitterfeld erfolgte, wie uns Herr Dr. Rathenau mittheilt, im Frühjahr 1893. Gegen Ende desselben Jahres verlegte die Aktiengesellschaft Elektron ihre Werke nach Bitterfeld und weitere Anlagen in dem Braunkohlen- und Salzgebiete der Elbe, Saale und Mulde folgen. Fast alle diese Werke haben mit der Verarbeitung von Chlorkalium begonnen, gehen zum Theil erst jetzt zur Kochsalzelektrolyse über. Die „Elektrochemischen Werke", die einzige Gesellschaft, über welche wir, Dank dem Entgegenkommen ihrer Direktion, einige Angaben machen dürfen, begann ihren Betrieb im Dezember 1894 mit anfangs 400 Pferdekräften; jetzt sind 1500 P. S., und im Frühjahr 1896 werden 2500 P. S. verfügbar. Die Erzeugnisse dieser Fabrik bestehen ausser den bekannten aus Chlorkalium erhältlichen Produkten in Calciumcarbid und Natrium.

Eine für Süddeutschland in Ausarbeitung begriffene Anlage wird sich wahrscheinlich an die Wasserkraft zu Rheinfelden (16000 P. S.) anschliessen und auf Aetznatron und Chlor, bezw. Chlorpräparate eingerichtet werden; sie wird vorläufig 3000 P. S. der Rheinfelder Kraft ausnutzen.

Dass ausser den in diesem und dem ersten Bande unsres Jahrbuches genannten Werken fast sämmtliche Fabriken der Alkali-Industrie mit elektrolytischen Versuchen in kleinerem oder grösserem Maassstabe beschäftigt sind, braucht nicht erst betont zu werden.

Die Journal- und Patentliteratur ist noch immer sehr reich an Vorschlägen zur Verbesserung der elektrolytischen Alkalifabrikation. Wir können uns aber in diesem Jahre über viele dieser Veröffentlichungen, auch über die interessanteren kürzer fassen, als dies sonst vielleicht erwünscht sein würde, da ein Theil derselben schon in dem dritten Bande des soeben erschienenen Handbuches der Sodaindustrie von Lunge,[1] welches im November 1895 abgeschlossen wurde, Berücksichtigung gefunden hat. Dieses Werk wird ja selbstverständlich in den Händen aller für die Alkali- und Chlorindustrie interessirten Chemiker sein.

1) II. Auflage, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Alkalihydrate, Alkalicarbonate und Chlor.

Unter den Mittheilungen, welche allgemeineres Interesse beanspruchen, mag ein Vortrag von Hurter (Direktor der United Alkali Co. in Widnes, England) erwähnt sein. Wenn wir auch nicht allen seinen Ausführungen beipflichten können, so haben doch viele der in dem Centrallaboratorium der United Alkali Company ausgeführten Versuche zur Ermittelung des Wirkungsgrades elektrolytischer Apparate zu recht interessanten Ergebnissen geführt. Leider ist der Bericht über den Vortrag zu umfangreich, als dass wir ihn in unsrem Jahrbuche wiederholen können; wir verweisen daher auf die Quellen: Journal of the Society of Chemical Industry, London, 1895, Heft 5, S. 428 und Zeitschr. f. Elektrochemie 1895/6, Bd. 2, Heft 24, S. 535 (vollständige deutsche Uebersetzung).

Auf die Apparate von Hargreaves und Bird, deren Konstruktionsprinzip schon aus unsrem vorigjährigen Berichte bekannt ist, sind auch in diesem Jahre wieder mehrere Patente ertheilt worden. D. R. P. Nr. 83527 betrifft den Gesammtapparat, D. R. P. Nr. 85154 die Herstellung der Diaphragmen-Elektroden. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe eines Auszuges aus einem Vortrage von Hargreaves vor der London Section der Society of Chemical Industry am 2. Dezember 1895, wo er über die mit 15 hintereinander geschalteten Zellen seiner Konstruktion während einer Arbeitszeit von 59 Tagen erzielten Betriebsergebnisse berichtet.

Die Diaphragmenfläche der einzelnen Zelle betrug 5 Quadratfuss (etwa 0,5 Quadratmeter). Auf den Quadratfuss (0,1 qm) Diaphragmenfläche kam eine Stromstärke von 20 Ampère. An elektromotorischer Kraft wurden zwischen 3 und 3,5 Volt verbraucht.

Es wurde die folgende Zellenkonstruktion benutzt: Zwei mit Flanschen versehene Platten pressten die Diaphragmen als Seitenwände gegen den Zellenrahmen, so dass ein einigermassen wasserdichter Raum entstand, welcher zur Aufnahme von Anoden diente. Ausserhalb dieses Raumes war das Diaphragma durch ein starkes Kupferdrahtgewebe gestützt, welches auch als Kathode diente. Zwischen beiden Diaphragmen befand sich konzentrirte Salzsoole; in die Kathodenräume wurden Dampf und Kohlensäure eingeleitet, um das an den Kupferdrahtkathoden entstehende Aetznatron abzuspülen und in Carbonat zu verwandeln. Die Alkalilösung fliesst ständig aus den Kathodenräumen ab. Den Kohlensäurebedarf liefern die Abgase einer Gaskraftmaschine. Die aus einer Oeffnung im Anodenraume mit dem

Chlor austretende geschwächte Salzsoole wird in einer besonderen Kammer von Chlor befreit und fliesst dann wieder dem Soolebrunnen zu, um hier gesättigt zu werden. Das Chlor wird auf Chlorkalk verarbeitet.

Das Durchschnittsresulat der 59 tägigen Arbeitszeit war folgendes:

Durchschnitts-Stromdichte per Quadratfuss (0,1 qm) .	18,7 A.
Durchschnitts-E. M. K. per Zelle	3,4 V.
Durchschnitts-Stromwirkungsgrad	80,3 %
Auf 100 Mol. als Soda erhaltenes Natrium blieben Kochsalz unzersetzt . . . . , ...	7,7 Mol.

Bei einiger Sorgfalt soll sich die Menge des in der entstandenen Soda enthaltenen Kochsalzes auf 3 und weniger Moleküle per 100 Moleküle Alkali reduziren lassen.

Das wirksame Chlor im Chlorkalk betrug durchschnittlich 37,5 %, stieg aber in einigen Fällen auf 39 %. Das aus den Elektrolysirgefässen erhaltene Chlor enthielt 97,5—98,5 % Cl.

Nach den Schätzungen von Hargreaves wird bei der Herstellung von Soda ein grösserer Marktwerth erzeugt als bei der Herstellung von Aetznatron.

Von den sonstigen Angaben möge noch erwähnt sein, dass 2000 elektrische Pferdestärken täglich 17 050 Tonnen Kochsalz zersetzen können, um daraus 26 025 Tonnen 37 prozentigen Chlorkalk und 15 075 Tonnen 58 grädige Soda zu einem Preise von 52 Mk. per Tonne verpackt loco Fabrik zu liefern. Alle Unkosten sind dabei eingerechnet.

Aus den Betriebsresultaten entnehmen wir schliesslich noch folgende Angaben:

Chlor per Ampèrestunde	1,31 gr
Wirkungsgrad per ind. P. S. . . .	600 Watt
Wirkungsgrad der Stromstärke . .	0,8
Cl per Kilo Chlorkalk	350 gr
E. M. K.	3,4 Volt.

$$\frac{350 \times 3,4}{1,31 \cdot 600 \cdot 0,8} = \frac{1100}{628,8} = 1,89 \text{ P. S.}$$

Auf das Kilo Chlorkalk sind demnach höchstens 2 Stunden-Pferdestärken erforderlich, die sich jedenfalls mit 1 kg Kohle erzeugen lassen.

In weiterer Ausbildung des in den Apparaten von Hargreaves und Bird zum Ausdruck gebrachten Prinzipes bringt Hulin (D. R. P.

Nr. 81893) Filterelektroden in Vorschlag (vergl. auch die Apparate der Höchster Farbwerke von Le Sueur, Baily und Guthrie u. a. in Bd. I unseres Jahrbuches).

Die Patentschrift berücksichtigt verschiedene Ausführungsformen und Anordnungen der Elektroden. Die erste derselben (Fig. 158 und 159) erinnert ganz besonders an Hargreaves' und Bird's Konstruktionen:

Ein rechteckiges Gefäss *a* aus isolirender Masse ist durch zwei einander zugekehrte parallele Platten *b c* aus leitender, poröser Kohle mit Hülfe von Dichtungen *d* an Seitenwänden und Boden in drei Kammern *y x z* getheilt. Die beiden äusseren (Ableitungs-) Kammern *y z* sind an dem Boden mit Auslässen *e e* ausgestattet, welche die geschiedenen Stoffe nach Auffangbehältern *g h* führen. Die

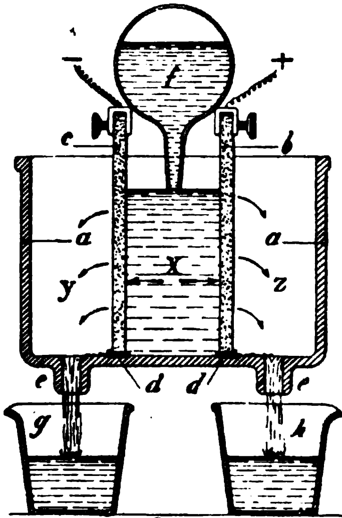


Fig. 158.

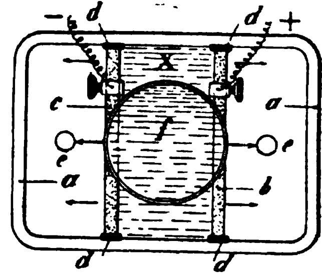


Fig. 159.

mittlere (Elektrolysirungs-) Kammer *x* wird aus einem Niveaubehälter *f* gespeist, durch welchen der Flüssigkeitsstand in dieser Kammer gleich hoch gehalten wird.

Aus diesen Figuren lässt sich auch von selbst das Verfahren der vorliegenden Erfindung und die Thätigkeit der Filterelektrode verstehen. Während der Elektrolyse treten an der aktiven Seite der Filterelektrode die Ionen aus und bilden bei der unmittelbaren Berührung eine flüssige Schicht, welche unter der Wirkung des hydrostatischen Druckes in den Elektrodenkörper eintritt. Dies geschieht ununterbrochen, wie die Elektrolyse; es bilden sich immer weiter parallel vordringende Schichten, deren Elektrolyse durch das Ein- und Durchdringen in und durch die Filterelektroden in Folge der dadurch bewirkten innigen Berührung der einzelnen Elektrolyttheil-

chen mit dem Elektrodenkörper vervollständigt wird, und es gelangen schliesslich elektrolytfreie Produkte in die auf der anderen Seite der Filterelektrode befindliche Entleerungskammer. Bei diesem Verfahren findet also die Elektrolyse allerdings unmittelbar vor der Filtration statt, bildet mit derselben aber ein Ganzes, weil die Filterelektrode beide Thätigkeiten bewirkt.

Alle anderen Apparate arbeiten nach demselben Grundsatz. Der durch Fig. 160 veranschaulichte Apparat unterscheidet sich von dem ersten durch die seitlich angeordneten Auslässe *e e* und durch eine auf der Filterelektrode angeordnete Isolir- und Dichtungsschicht *k*,

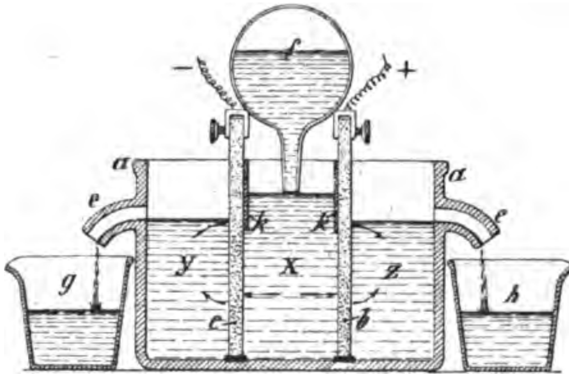


Fig. 160.

damit der obere Elektrodentheil undurchlässig wird. Bei dieser Einrichtungsweise sammeln sich die geschiedenen Stoffe in den Entleerungsbehältern an und bilden eine Flüssigkeitssäule, welche zur Ausgleichung des für die Filtration benöthigten Druckes auf allen Stellen derselben Filterelektrode beiträgt.

Fig. 161 stellt einen Filterelektrodenapparat mit geschlossenen Kammern dar, bei welchem mit einem viel grösseren Druck als bei den vorher gekennzeichneten Beispielen gearbeitet werden kann. Die Elektrolysirungskammer *x* wird durch einen an die Elektroden dicht angefügten Rahmen a^1 gebildet. Die Entleerungskammern *y z* sind zwei Behälter, welche durch geeignete Organe und durch Dichtungen *d* angefügt sind; sie bilden so zwei geschlossene Kammern, welche beständig mit flüssigen Scheideprodukten angefüllt sind und eine gleichmässige Filtration sichern. Es ist selbstverständlich, dass diese Einrichtung mit einer Filterelektrode und einer gewöhnlichen Elektrode zusammengesetzt sein und in diesem Falle eine einzige Entleerungskammer besitzen kann. Auch kann die Elektrolysirungskammer aus zwei Rahmen a^1 gebildet werden, zwischen welchen ein Diaphragma

eingeschaltet ist. Indem man eins an das andere dieser Apparatentheile anfügt, gelangt man ganz natürlich zur Bildung eines filterpressenartigen Gruppenapparates und zur Anordnung von Sammelkanälen für die Zuführung und Ableitung der Flüssigkeiten durch Nebeneinanderlegung der Einfassungsstücke oder Rahmen, aus welchen die Elemente des Filterelektrodenapparates bestehen. Die Einrichtung elektrolytischer Apparate in filterpressenartiger Form ist schon früher verwirklicht worden, aber nicht mit dem gleichen Erfolg oder mit

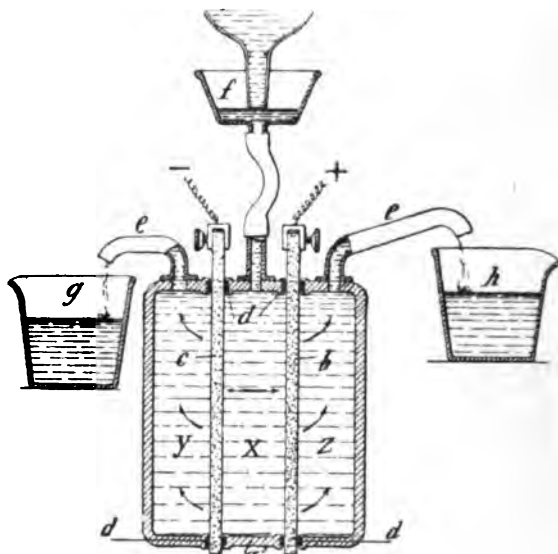


Fig. 161.

der gleichen Absicht, wie bei dem vorliegenden Verfahren, bei welchem die Elektrode nicht nur elektrolysirend, sondern auch thatsächlich filtrirend wirkt. Die Elektroden können entweder hintereinander oder parallel geschaltet werden.

Diejenigen Filterelektrodenapparate, bei welchen neben einer Filterelektrode auch eine andere Elektrode beliebigen Systems Anwendung findet und welche „gemischte Filterelektrodenapparate“ heissen müssen, werden in denjenigen Fällen angewendet, in welchen der Elektrolyt flüssige und nichtflüssige Produkte liefert. Fig. 162 stellt beispielsweise einen solchen Apparat dar. Die Filterelektrode *c* (angenommen, dieselbe sei Kathode), die Entleerungskammer *y*, der Niveaubehälter *f*, der Auslass *e* finden sich auch bei diesem Apparat. Die Elektrolysirungskammer *x* ist durch ein nichtleitendes poröses Diaphragma *o* in den Kathodenraum *r* und den Anoden-

raum *s* getheilt, in welch' letzterem die Anode b^2 (z. B. aus Kohle) sich befindet.

Anstatt senkrecht kann die Filterelektrode in jeder beliebigen (horizontalen oder geneigten) Richtung angeordnet sein.

Anstatt ebene Filterelektroden zu benutzen, können dieselben auch je nach den Umständen jede andere Gestalt besitzen. So kann man röhrenförmige, schalenartige etc. Filterelektroden benutzen, deren Innenraum alsdann auch die Entleerungskammer bilden kann, während die Aussenseite die aktive Seite ist, oder umgekehrt.

Fig. 163 stellt einen gemischten Filterelektrodenapparat dar, bei welchem die Filterelektrode *c* röhrenförmig ist und stabförmige Elek-

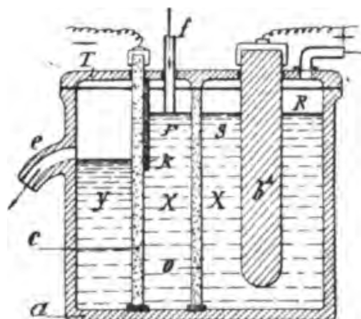


Fig. 162.

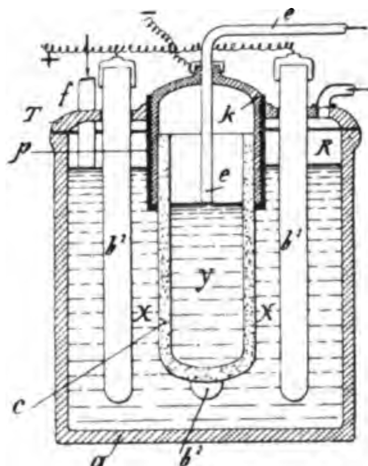


Fig. 163.

troden b^2 beliebiger Gestalt rings um dieselbe angeordnet sind. Diese röhrenförmige, unten geschlossene Filterelektrode ist oben mit einer Kappe *k* verschlossen, an die sich die Stromzuleitung anschliesst und durch die ein Ableitungsrohr *e* führt. Die gewöhnlich aus Metall bestehende Kappe *k* wird von einer undurchdringlichen und isolirenden Hülle *p* umgeben. Das Rohr *e* kann aus dem oberen oder unteren Theil des Filterelektrodeninnenraumes führen und dadurch in diesem Innenraum einen Unterdruck erzeugen, welcher die Filtration und die Ableitung der Erzeugnisse beeinflusst.

Dieser und auch die anderen Apparate können durch einen Deckel *T* (Fig. 162 und 163) oder eine Abschlussglocke, welche über dem Elektrolyten eine Kammer *R* bildet, vervollständigt werden. In dieser Kammer sammeln sich die an den Elektroden b^2 etwa austretenden Stoffe an. Dieselbe Filterelektrode kann auch sehr gut im umgekehrten Sinne wirken und am unteren Theil den Auslass

tragen, indem entweder die Elektrode oder das Rohr *e* mit dichtem Abschluss durch den Boden des Behälters *a* geführt wird.

Man kann ebenfalls Elektroden von Kugel-, Schalen- etc. Form benutzen. Man kann auch in demselben Gefäss mehrere röhrenförmige Filterelektroden anwenden etc.

Der in England als Elektrolysirtisch (Engl. P. Nr. 14988 von 1894), in Deutschland als wirksame Fläche (D. R. P. Nr. 83555) patentirte Apparat von Solvay erfordert selbst in seiner einfachsten Form grosser Sorgfalt bei seiner Herstellung, während bei vorkommenden Isolationsfehlern, die trotz aller Sorgfalt unvermeidlich, die Reparaturen gleichbedeutend sind mit vollständiger Erneuerung des kostspieligsten Theiles dieses Elektrolysirtisches.

Sehr grosses Interesse hat man den mit Quecksilber als Natriumüberträger arbeitenden Apparaten zugewandt. Es stellte sich bei Benutzung der letzteren bald als Nothwendigkeit heraus, die Bewegung des Natriums im Quecksilber durch mechanische Bewegung zu unterstützen.

Sinding Larsen (D. R. P. Nr. 83539 vom 28. September 1894) ändert seine im D. R. P. Nr. 78906 beschriebene Vorrichtung (vergl. Bd. I dieses Jahrbuches) in folgender Weise ab:

Das innere Gefäss G^1 dient als Behälter für die Reaktionsflüssigkeit, und die amalgamirte Blechtrommel *A* befindet sich deshalb innerhalb dieses Gefässes. *P* ist die Anode, die vorzugsweise aus Kohle oder anderem zweckmässigen Material besteht und eine Form hat, die für die Aufnahme der oben darauf befindlichen Quecksilberkathode *Q* geeignet ist. *O* ist ein Rohr aus nichtleitendem Material mit seitlichen Schlitzöffnungen oberhalb der Anode. *E* ist das äussere Gefäss, das als Behälter für die Salzlösung dient, die in diesem Falle durch das Rohr *O* eingepresst wird; die Schlitze des Rohres sind so schmal und der Druck ist so hoch, dass die Flüssigkeit das Quecksilber ausser Berührung mit der Kohlenanode hält. Ein Stück dünnes Gewebe oder dergleichen kann über die Anode und das Rohr oder gar durch die Schlitze des Rohres gelegt werden, um eine Berührung des Quecksilbers mit der Kohle völlig zu verhindern.

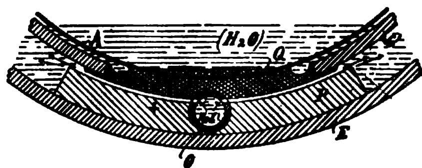


Fig. 164.

Es ist klar erkennbar, dass bei dieser Einrichtung das Alkaliamalgam an der Unterseite des Quecksilbers gebildet wird und durch das Quecksilber bis an die Trommel hinaufsteigt, während bei der Vorrichtung des Hauptpatentes das Amalgam zuerst in nach unten gehender Richtung bewegt werden muss, um unter die Kanten des inneren Gefässes zu gelangen.

Von Interesse ist die Entwicklung der Apparate von Kellner. Während er zunächst versuchte die bei der Verwendung von ruhenden Quecksilberschichten während der Elektrolyse auftretenden Uebelstände und Verluste durch Glockenschieberzellen zu beseitigen, ist er später zur Herstellung einer lebhaften Quecksilber- bezw. Amalgamzirkulation durch Anoden und Kathodenräume übergegangen.

Die Glockenschieber-Apparate (D. R. P. Nr. 80212) sind in den Fig. 165—169 abgebildet.

Wie ersichtlich, besteht der Apparat aus einem Behälter *A* zur Aufnahme des zu zerlegenden Elektrolyts und aus einem in diesen Behälter eingesetzten oder eingehängten Trog *B*, welcher im Boden Oeffnungen *b* besitzt, die von überhöhten Rändern *b'* umgeben sind, wodurch die den Boden des Troges bedeckende, als Kathode dienende Quecksilberschicht *C* am Ausfliessen durch die Oeffnungen *b* verhindert wird. Im Elektrolytraum des Behälters *A* sind die Anoden *D* horizontal oder vertikal angeordnet, welche im letzteren Falle auch durch die Oeffnungen *b* in den Trog *B* hineinreichen können. Jede der Trogöffnungen ist durch eine Glocke *E* aus nichtleitendem Material, z. B. Glas, Steinzeug, Porzellan, Ebonit überdeckt, welche mit ihrem freien Rande in das Quecksilber taucht und eine grössere Breite als die Oeffnung *b* hat, so dass sie um ein gewisses Maass über diese Oeffnung hin- und herbewegt werden kann, wobei der nach aufwärts vorstehende Rand *b'* diese Bewegung begrenzt.

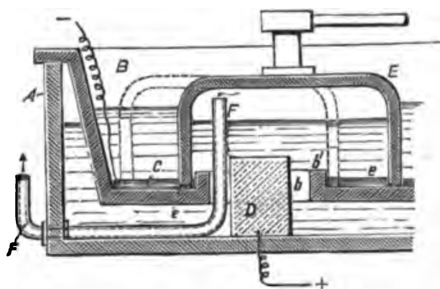


Fig. 165.

Die Glocke umschliesst demnach den mit dem Behälter *A* kommunizirenden Zersetzungsraum und bildet eine den Strom nicht leitende Scheidewand zwischen diesem und dem Bildungsraum des Troges *B*, welcher oberhalb der den Verschluss bildenden Quecksilberkathode *C* mit Wasser, Säure oder einem anderen Körper, an welchen das Kation gebunden werden soll, gefüllt wird.

Um bei der Verschiebung der Glocke durch den auf dem Boden des Troges *B* gleitenden Rand das Quecksilber nicht zu verdrängen, sind im Glockenrand (Fig. 168) oder im Boden des Troges (Fig. 169) Schlitze oder Ausschnitte *e* bezw. b^2 vorgesehen.

Aus dem Zersetzungsraume führt ein Gasableitungsrohr *F* nach ausserhalb des Behälters *A*.

Die Anode *D* und die Quecksilberkathode *C* sind mit den Poldrähten einer geeigneten Elektrizitätsquelle verbunden.

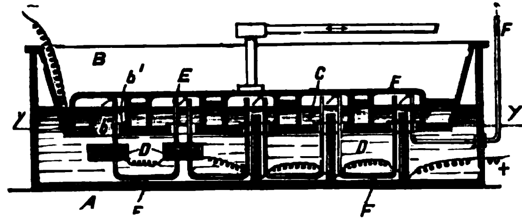


Fig. 166.

Bei grösseren Apparaten, wie sie für die Praxis bestimmt sind, werden sämmtliche Glocken vortheilhaft zu einem mit Zwischenwänden versehenen, im Trog *B* hin- und herschiebbaren Deckel vereinigt, wobei die Räume zwischen je zwei Glocken durch seitliche Oeffnungen mit dem Trog kommuniziren. Die Gasableitungsrohre *F* werden dann derart angeordnet, dass das gebildete Gas durch die Glocken der Reihe nach hindurchgeführt und aus der letzten Glocke abgeleitet wird.

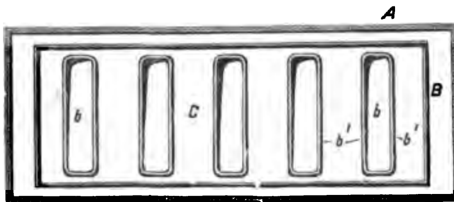


Fig. 167.

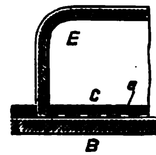


Fig. 168.

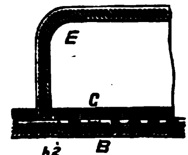


Fig. 169.

Die Wirkungsweise des Apparates ist nun folgende: Der den Behälter *A* und die Zersetzungsräume füllende Elektrolyt, z. B. eine Kochsalzlösung, wird durch die unter den Glocken *E* vor sich gehende Elektrolyse zerlegt, das entwickelte Chlorgas wird durch das Rohr *F* abgeleitet, während das Natrium mit dem innerhalb der Glocken *E* auf einer Seite der Anoden *D* (in Fig. 165 auf der rechten Seite) befindlichen Quecksilber Amalgam bildet.

Werden nun die Glocken nach links in die punktirt gezeichnete Stellung verschoben, so gelangt dadurch die ruhende Quecksilber-

kathode sammt dem Amalgam in den Bildungsraum des Troges, welcher beispielsweise mit Wasser gefüllt ist; das Natrium scheidet sich aus dem Amalgam ab und verbindet sich mit dem Wasser zu Natriumhydroxyd. Gleichzeitig gelangt durch die Verschiebung der Glocken der vorher ausserhalb ihrer linksseitigen Scheidewände, also im Bildungsraum befindliche Theil der Quecksilberkathode in den Zersetzungsraum und bewirkt die Amalgamation des in letzterem beständig abgespaltenen Natriums. Werden die Glocken wieder in die vollgezeichnete Lage (nach rechts) zurückgeschoben, so gelangt das links von den Anoden befindliche Quecksilber sammt dem daran gebildeten Amalgam zwecks Auflösung in den Bildungsraum des Troges und damit in den Wirkungsbereich des Wassers, andererseits das rechts von den Anoden befindliche Quecksilber, dessen Amalgam mittlerweile zerlegt worden ist, wieder in den Zersetzungsraum behufs neuerlicher Amalgambildung.

Wie hieraus ersichtlich, findet durch die Hin- und Herbewegung der Glocken die Ueberführung des in den Zersetzungsräumen gebildeten Amalgams in die Bildungsräume und die Bildung von Aetznatron in letzteren in kontinuirlicher Weise abwechselnd auf der einen und anderen Seite der Anoden statt, während die Quecksilber-Kathode selbst in Ruhe bleibt.

In seinen späteren Konstruktionen geht er mit der Quecksilberzirkulation zu einer schärferen Trennung der Bildungs- und Zersetzungszellen des Amalgams über. Nach dem im Jahre 1894 an-

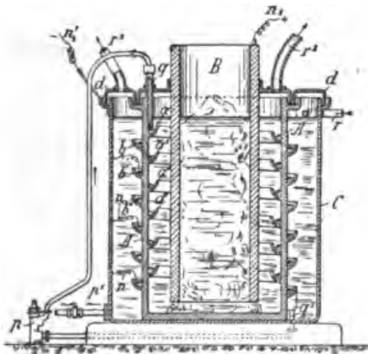


Fig. 170.

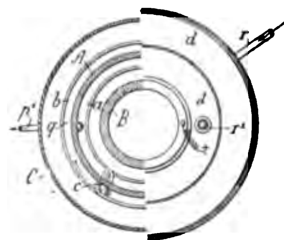


Fig. 171.

gemeldeten deutschen Patente Nr. 85360 erreicht er dies mittels der in Fig. 170—180 dargestellten Apparate. Der erstere (Fig. 170—174) enthält einen aus Porzellan oder Steinzeug hergestellten Cylinder *A*, welcher mit zahlreichen schraubengangförmigen Rinnen *a a' a''* . . .,

b b' b'' . . . (von welchen der Deutlichkeit wegen nur wenige gezeichnet sind) versehen ist, durch welche das Quecksilber in Form eines schmalen Streifens läuft. Diese Rinnen sind am Cylinder *A* (Fig. 172) derart angeordnet, dass die den ersten, dritten, fünften Schraubengang u. s. w., also die ungeraden Schraubengänge bildenden Rinnen an der Innenseite, die den zweiten, vierten, sechsten u. s. w., mithin die geraden Schraubengänge bildenden, an der Aussenseite des Cylinders verlaufen, wobei die inneren in der Zersetzungszelle liegenden Rinnen mit den in der Bildungszelle befindlichen äusseren Rinnen je durch eine in der Cylinderwandung hergestellte schlitzförmige Oeffnung oder einen Spalt *c* verbunden sind.

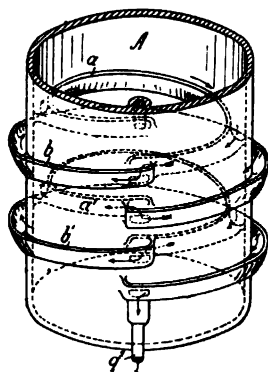


Fig. 172.

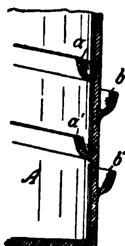


Fig. 173.

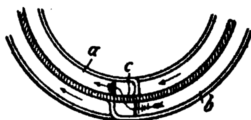


Fig. 174.

In dem Cylinder *A*, dessen oberster Rinne *a* das Quecksilber durch ein Rohr *q* zugeführt wird, ist eine geeignete Anode (oder Anoden) *B* vortheilhaft in cylindrischer Form eingesetzt, welche mit dem zu zerlegenden festen Salz gefüllt wird, so dass dieses nicht in die Quecksilberrinnen gelangen, dagegen, von unten in die Lösungsflüssigkeit übertretend, letztere beständig anreichern kann.

Das Ganze wird in ein Gefäss *C* eingestellt, welches denjenigen Körper enthält, an den das abgeschiedene Kation gebunden werden soll (Wasser oder eine andere Reaktionsflüssigkeit), und mit einem Deckel *d* geschlossen ist. *r* ist das Eintrittsrohr für die Reaktionsflüssigkeit und r^1 und r^2 sind Gasableitungsröhren für Wasserstoff- und Chlorgas.

Die Anode *B* ist mit dem positiven Poldraht n_1 und das Quecksilber mit dem negativen Poldraht n_1' einer Stromquelle verbunden.

Wenn der Widerstand des langen Quecksilberstreifens bei der bedeutenden Stromabfuhr ein bereits merkbarer sein würde, so erscheint es angezeigt, diesen die Schraubenlinie bildenden Quecksilberstreifen an verschiedenen Stellen seiner Länge mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle zu verbinden. Zu diesem Zwecke wird

das Gefäss C selbst aus Eisen angefertigt und mittels der Drähte n mit dem Quecksilber an verschiedenen Stellen leitend verbunden, während es selbst diese so gesammelten Ströme durch Draht n_1' zur Dynamo zurückführt, wie das in Fig. 170 links zu ersehen ist.

Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende:

Angenommen, es soll Kochsalz zwecks gleichzeitiger elektrolytischer Darstellung von Aetznatron, Ammoniak und Chlorgas zersetzt werden (wobei bemerkt wird, dass der Apparat selbstverständlicher Weise auch bloss zur Darstellung von Aetznatron und Chlor allein angewendet werden kann).

Quecksilber wird in die oberste innere Rinne a eingelassen. Aus der in der Zersetzungszelle befindlichen Kochsalzlösung wird nun, sobald der Strom geschlossen ist, Natrium in das Quecksilber abgeschieden, um während des Laufes des Quecksilbers durch den zweiten, an der Aussenseite des Cylinders A liegenden Schraubengang b sofort an das im Bildungsraume befindliche Wasser bezw: die Natriumnitratlösung unter Bildung von Aetznatron bezw. auch Ammoniak abgegeben zu werden. Das vom Amalgam befreite Quecksilber gelangt unmittelbar darauf in den nächsten inneren Schraubengang a', amalgamirt sich wieder mit Natrium, führt das Amalgam wieder in die Bildungszelle, um es in dem äusseren Schraubengang b' abzugeben u. s. w., und gelangt schliesslich in reinem Zustande durch Rohr q^1 aus dem Apparat zu einer Pumpe p oder einer sonst geeigneten Hebevorrichtung, durch welche es wieder dem Rohr q und dadurch der obersten inneren Rinne a zwecks neuerlicher Reaktion zugeführt wird.

Die konzentrirte Aetznatronlauge wird aus dem Gefässe C durch ein Rohr p^1 abgelassen, während durch das Rohr r^1 der gebildete Wasserstoff bezw. das Ammoniak und durch das Rohr r^2 das Chlor entweichen, um ihrer weiteren Bestimmung zugeführt zu werden.

Durch die beschriebene Anordnung der Quecksilberrinnen ist eine vollständige Abdichtung des Zersetzungsraumes gegen den Bildungsraum a priori geschaffen.

Wird darauf aber kein Gewicht gelegt, so kann statt des Cylinders A auch eine isolirende Wand A^1 zur Trennung der beiden Räume benutzt werden, wie dies die Fig. 175—177 zeigen. Diese Wand erhält auf beiden Seiten die nach entgegengesetzten Richtungen geneigten und durch Schlitze c verbundenen Rinnen $a\,a' \ldots$, $b\,b' \ldots$, so dass das Quecksilber nach einer flachgedrückten Schraubenlinie oder im Zickzackwege abwechselnd durch den Zersetzungs- und Bildungsraum geht.

Diese Anordnung eignet sich vornehmlich für bereits bestehende, mit Diaphragmen arbeitende elektrolytische Apparate, da an Stelle des Diaphragmas bloss die Wand A^1 eingesetzt zu werden braucht.

Für sehr grosse Apparate empfiehlt sich die in den Fig. 178 bis 180 gezeigte Ausführungsform.

Bei dieser sind die Rinnentheile *a a'* ... und *b b'* ... in von einander vollständig gesonderten Behältern (Zersetzungsbehälter und

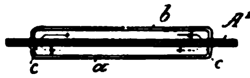


Fig. 177.

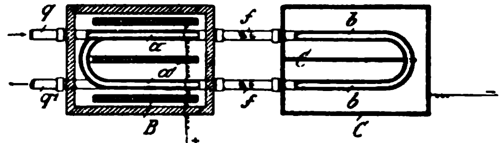


Fig. 178.

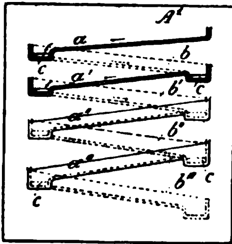


Fig. 175.

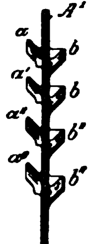


Fig. 176.

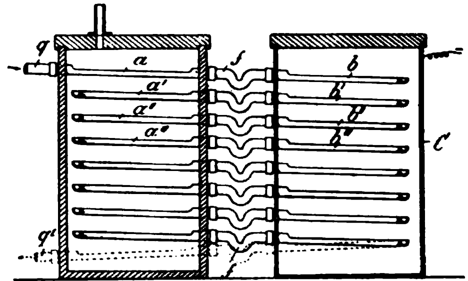


Fig. 179.

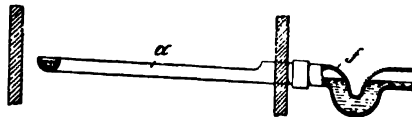


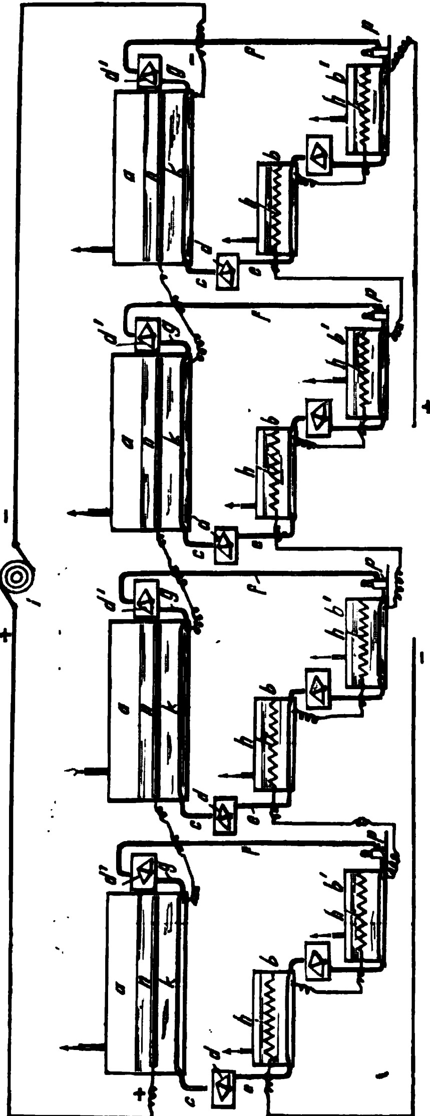
Fig. 180.

Bildungsbehälter) angeordnet und durch gebogene, ausserhalb dieser Behälter liegende Rohre *f* mit einander verbunden.

Das durch Rohr *q* zugeführte Quecksilber kreist daher in nur einem halben Schraubengang zwischen drei gegenpoligen Elektroden und ist hierbei von beiden Seiten der Wirkung dieser Elektroden ausgesetzt (beiderseitig bestrahlt), so dass also nur die Hälfte des Quecksilbers erforderlich wird, während die Leistung dieselbe ist, wie bei den früher beschriebenen Anordnungen.

Weiter noch ist das Prinzip der eben beschriebenen Apparate in folgender Anordnung zur Durchführung gekommen (Engl. Patent Nr. 7458 von 1895):

Die Zellen *a*, in denen das zu zerlegende Salz elektrolysirt wird, sind vollständig getrennt von denjenigen Zellen *b* *b*¹, in denen das während der Elektrolyse erhaltene Amalgam wieder zerlegt wird. Um jedwede elektrische Verbindung zwischen beiden Systemen abzuschneiden, darf der Amalgamstrom von dem einen zum andern kein zusammenhängender sein. Es sind deswegen Schaukeltröge *d* vorgesehen, denen die flüssige Legirung durch das Rohr *c* zugeführt wird. Sobald eine Abtheilung von *d* gefüllt ist, kippt sie zur Seite, indem sie die nächste Abtheilung unter die Mündung von *c* bringt und sich selbst entleert. Auch zwischen Reihen *b* und *b'* der Amalgamzersetzer sind gleiche Vorrichtungen angebracht. Das schliesslich erhaltene Quecksilber wird mit Hülfe einer Pumpe *p*, der Rohrleitungen *f* und *g* und der Kipptröge *d'* nach den Zellen *a* zurückbefördert.


Fig. 181.

Die Zellen *a* können parallel oder hintereinander geschaltet sein; die Zellen *b* *b*¹ werden aber stets hintereinander geschaltet. In ersteren bezeichnet *n* die Anoden, *k* die Kathoden, in letzteren *h* die Kathoden.

Zur Einleitung oder Beschleunigung der Elektrolyse können die Zellen *b* *b*¹ mit einer Stromquelle verbunden werden, während sie sonst als Stromerzeuger dienen.

Auch Störmer (Engl. P. Nr. 10445 von 1895) bringt einen Apparat in Vorschlag, in welchem das fortwährend in Bewegung ge-

haltene Quecksilber ebenfalls zwischen dem Elektrolysir- und dem Amalgamzersetzungsgefässe zirkulirt. Dieser Apparat erscheint uns weniger empfehlenswerth als die vorher beschriebenen Kellner'schen Konstruktionen.

Als Gegenstück zu seinen Glockenschieberzellen wies Kellner schon in seinem Engl. P. Nr. 20259 auf eine Modifikation hin, nach welcher das Quecksilber in einer rotirenden flachen Pfanne untergebracht war, während die als Theile einer ringförmigen Glocke angeordneten Zellen still stehen sollten.

Derselbe Gedanke liegt einem Apparate von Rosenbaum (U. S. A. P. Nr. 546348 vom 17. September 1895) zu Grunde. Das letztere dieser elektrolytischen Karoussels ist nach der amerikanischen Patentschrift in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. II, 1895/96, S. 430) abgebildet und eingehend beschrieben. Da es uns gegenüber den oben eingehend berücksichtigten Konstruktionen prinzipiell nichts Neues bringt, so sei auf die Quellen verwiesen.

Ein reichlich spät zur Veröffentlichung gelangendes Patent von Richardson (Engl. P. Nr. 22613 von 1893) bringt für die Verwendung von Kupferoxydelektroden zur Depolarisation bei der Amalgamzerlegung eine Apparatanordnung in Vorschlag, welche mit zweifelloser Sicherheit ihren Zweck verfehlen wird.

Wie die Amalgame, so sind auch die Blei- und Zinnlegirungen der Alkalimetalle schon mehrfach als Zwischenprodukte in der Fabrikation von Alkalihydraten vorgeschlagen worden. In Band I dieses Jahrbuches erwähnten wir besonders die Versuche von Vautin; im vorliegenden Bande haben wir unter den Alkalimetallen ebenfalls über verschiedene Apparate berichtet, unter denen sich auch einer von Hulin (S. 135) befindet. Nach anderen Patenten nun (Engl. P. Nr. 23274 von 1893) verbindet er mit jenem Verfahren die Herstellung von Alkalihydraten, Alkalioxyden und Peroxyden der Schwermetalle.

Die Grundgedanken der Erfindung sind:

1. Nach einer Methode kann man die erhaltene Legirung, z. B. Blei-Natrium, so oxydiren, dass Natriumplumbat entsteht. Dies geschieht besonders dann, wenn man dafür sorgte, dass die Oxydationsprodukte, wie sie sich bilden, von der Metallfläche entfernt werden. Durch Behandlung mit heissem Wasser werden dann die Plumbate in Bleisuperoxyd und Natronlauge zerlegt.

2. Lässt man die Oxydationsprodukte längere Zeit mit der Alkalilegirung in Berührung, so wird das Bleisuperoxyd des Plum-

bates durch das Natrium der Legirung wieder zu Blei reduzirt, während als Oxydationsprodukt hauptsächlich Natriumoxyd entsteht.

A ist ein Apparat zur elektrolytischen Herstellung der gewünschten Legirung. Man erhält die geschmolzene Legirung auf der Höhe *a*.

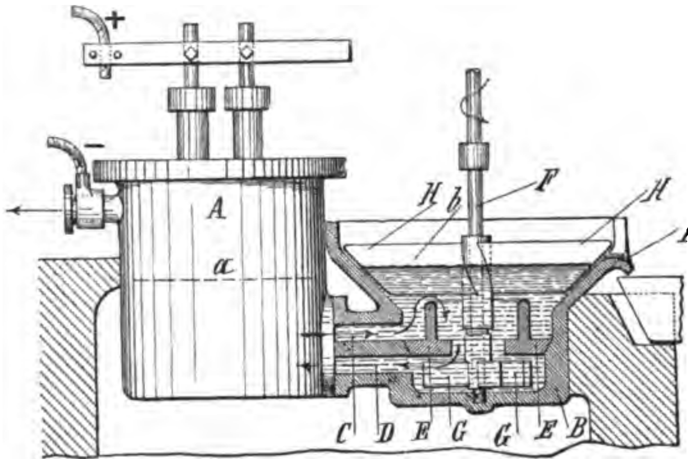
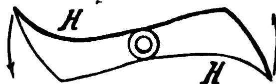


Fig. 182.

Der zur Verarbeitung dieser Legirung dienende Apparat ist bei *B* abgebildet; er steht durch die Kanäle *C* und *D* mit dem unteren Theile des Elektrolysirgefässes in Verbindung. Natürlich muss in *B* das Metall so hoch, also bei etwa *b* stehen, dass einer hinreichenden Schicht des Elektrolyten im Gefässe *A* das Gleichgewicht gehalten wird. Durch den Einsatz *E* wird die Strömung der Legirung regulirt. Die Bewegung der letzteren selbst erzeugt man durch Drehung der Welle *F* mit den im unteren Theile von *B* befindlichen Flügeln *G* und den im oberen, konischen Gefässtheile befindlichen Flügeln *H*. Während nun die in *A* entstehende Legirung in *B* oxydirt wird, werfen die Flügel *H* die Oxydationsprodukte bei *I* über den Rand des Gefässes *B*.

Fig. 183.



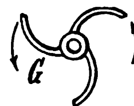


Fig. 184.

Die Oxydation schliesslich wird in dem oben angedeuteten Sinne entweder so geleitet, dass zunächst Plumbate entstehen, die dann wieder in bekannter Weise auf Bleisuperoxyd oder Aetzkali verarbeitet werden, oder so, dass der Hauptsache nach wasserfreies Alkalioxyd erfolgt.

Bein will einmal die Diaphragmen beseitigen, dann aber auch mit den unten beschriebenen Vorrichtungen höher konzentrirte Elektrolysenprodukte erhalten als dies bei den mit fliessenden Elektrolyten arbeitenden Apparaten möglich ist.

Der in Fig. 185 im Querschnitt dargestellte Apparat ist durch zwei nicht bis auf den Boden gehende, undurchlässige Wände *W* und W^1 und durch eine mittlere W^2, die vom Boden ausgehend, nicht bis an den Deckel reicht, in vier miteinander kommunizirende Abtheilungen *A B C D* zerlegt, in welchen der Stromdurchgang von der Anode *N* zur Kathode *K* ohne Hinderniss stattfindet. Die beiden Abtheilungen *B* und *C* können bei Beendigung der Elektrolyse durch

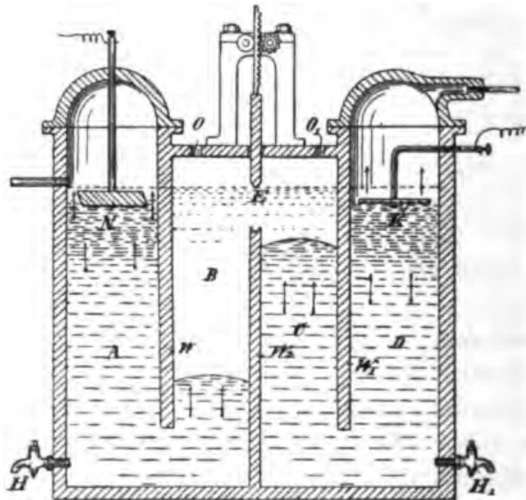


Fig. 185.

eine herablassbare Wand *E* von einander getrennt werden. Bei der Elektrolyse von Bromnatrium sinkt das Natronhydrat zunächst in *D* zu Boden. Sobald dasselbe nach *C* übertritt, bildet es eine scharfe Grenzzone gegen die unzersetzte Salzlösung. Das an der Anode abgeschiedene Brom bildet, wenn es in die Abtheilung *B* übergetreten ist, eine durch seine Färbung markirte Schicht.

Wegen des grossen Widerstandes dieses Apparates ist die Anordnung noch vereinfacht worden. In Fig. 186 sind nur zwei trennende Wände vorhanden. Die Anode befindet sich in Fig. 187 am Boden, die Kathode in Fig. 185 noch an der Oberfläche. Die Anordnung der Kathode ist derartig, dass der Wasserstoff, ohne in dem Stromkreise Störungen durch Emporwirbeln der Schichten hervorzurufen, entweicht.

Fig. 187 skizzirt die Anwendung des Verfahrens auf die Elektrolyse des Kochsalzes oder des Chlorkaliums. Hier ist nur noch eine trennende Wand vorhanden. Die Lauge steigt allmählich von 1 nach 2 auf. Die Grenzschicht wird gebildet durch eine Schicht

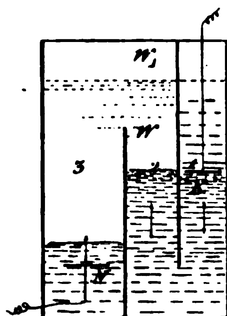


Fig. 186.

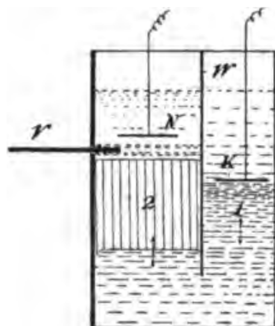


Fig. 187.

unzersetzten Salzes in 186, die sich bis in die Nähe der Anode erstreckt. Die Elektrolyse wird unterbrochen, sobald diese Schicht fast gänzlich verschwunden ist, was je nach den Betriebsbedingungen verschieden lange Zeit erfordert.

Auch Thofehrn's in Deutschland und anderen Ländern patentirter Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen besitzt keine Diaphragmen. Der Elektrolyt fliesst wie in Carmichaels Apparate (vergl. Bd. I dieses Jahrbuches) zwischen den oben angeordneten Anoden und den unten angeordneten Kathoden ein, während ein trichterartiger Einsatz in der Mitte des Apparates einen Theil des von unten aufsteigenden Wasserstoffes abfangen soll.

Dass die Alkalihydrate bei allen diesen elektrolytischen Prozessen in Form verdünnter, in einigen Fällen auch stark salzhaltiger Laugen gewonnen werden, ist ein Uebelstand, der bei der Salz-Elektrolyse schwer ins Gewicht fällt.

Solvay & Co. (Engl. P. Nr. 14987 von 1894) empfehlen daher an Stelle des Verdampfens der elektrolysirten Lösung einen Zusatz etwa 40° Bé starker Natronlauge. Hierdurch soll alles noch in Lösung befindliche Salz sofort gefällt werden, so dass eine so gut wie salzfreie Lauge entsteht, die nun in Dreikörper-Vakuumapparaten leicht konzentrirbar ist. In welchem Verhältnisse die Mischung vorgenommen werden muss, ist von den Patentinhabern nicht angegeben.

Um nun aus dem erfolgenden Salzschlamme, von welchem sich nur ein geringer Theil Natronlauge klar abziehen lässt, die letztere zu gewinnen, verfährt man wie folgt: Der Salzbrei wird in ein

cylindrisches, mit Dampfheiz-Mantel versehenes Gefäss gebracht, in dessen unterem Theile ein für Flüssigkeit durchlässiger Boden eingelegt ist. Nachdem man nun die Flüssigkeit auf etwa 100° erhitzt hat, lässt man oben in das Gefäss mit der Vorsicht, dass keine Mischung eintritt, eine konzentrirte Salzlösung einfliessen, indem man gleichzeitig einen Abflusshahn im Boden des Behälters öffnet. Auf diese Weise wird die Aetznatronlauge, ohne dass sich Salz derselben beimischt, so gleichmässig aus der Krystallmasse verdrängt, dass das gleiche Volumen Salzlauge zu diesem Zwecke vollständig ausreicht.

Kellner (D. R. P. Nr. 85041), welcher mit salzärmeren Lösungen zu thun hat, gewinnt das Natron dadurch schneller in verkäuflicher Form, dass er die dünne Kathodenflüssigkeit in einem Gegenstrome von die Verdampfung bewirkenden gereinigten Feuergasen über Drahtseile oder Ketten fliessen lässt, und so das Natron in Form von krystallisirter Soda erhält.

Ueber die Betriebskosten elektrolytischer Alkali- und Chlorprozesse erschien im Jahre 1892 ein Anschlag von Cross und Bevan (Journal of the Society of chemical Industry 1892, S. 963; deutsches Referat in Z. f. angewandte Chemie 1893), der viele unzutreffende Annahmen enthält. Wir setzen ihn als bekannt voraus. Ein neuerlicher Anschlag von Häussermann ist in Bd. II, S. 21 der Zeitschrift für Elektrochemie veröffentlicht und auch mit einigen Ergänzungen in die Neuauflage von Lunge's Handbuch der Sodaindustrie (Bd. III, S. 571) aufgenommen. Wir glauben uns also mit einem Hinweise auf diese beiden Quellen begnügen zu dürfen.

Hypochlorite und Chlorate.

Im Anschluss an Oettel's werthvolle Arbeiten über die Chlorate und Hypochlorite der Alkalien, über welche wir schon im vorigen Jahre berichtet hatten, veröffentlicht Schoop ebenfalls in der Zeitschrift für Elektrochemie Versuchsresultate, welche er bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen gewonnen hatte. Diese Versuche wurden gelegentlich der Begutachtungsarbeiten des Hermite-Prozesses von den Gesichtspunkten aus angestellt, dass Chlorcalciumlaugen als Abfallprodukte der Ammoniaksodafabriken hier und da leichter zu haben seien, als die von Hermite benutzten Magnesiumchloridlösungen; dass also die Ermittelung der Bedingungen für einen glatten Verlauf von Interesse sein müssten. — Betreffs der Versuchsanordnung sei auf die Originalmittheilung verwiesen. Das Gesammtergebniss war, dass die Ausbeute an wirksamem Chlor um so geringer

ausfällt, je grösser die Stromdichte und je schwächer die Zirkulation der Lauge, ebenso wenn man die Stromrichtung von Zeit zu Zeit wechselt. Es war von geringem Einfluss auf den Wirkungsgrad des Apparates, wenn die anfangs benutzte Platin-Iridium-Kathode durch eine Zinkplatte ersetzt wurde; dagegen sank die Bleichkraft der Lösung ganz wesentlich, wenn statt der Platinanode eine Kohlenanode verwandt wurde.

Bei der Herstellung von unterchlorigsauren Salzen aus elektrolytisch erzeugtem Chlor fand Solvay (D. R. P. Nr. 80663), dass trotz vorhandener Diaphragmen in der Elektrolysirzelle stets ein wasserstoffhaltiges Chlorgas entsteht, welches in geräumigen Chlorkalkkammern zu Explosionen Veranlassung geben kann. Diese Gefahr soll sich durch ununterbrochen arbeitende Chlorirungs-Apparate von geringem Fassungsraum vermeiden lassen.

Erfinder hat nun ermittelt, dass die Gegenwart von Wasserstoff die Absorption des Chlors nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern dass jegliche Gefahr einer Explosion auch dadurch beseitigt wird, dass man das nicht absorbirte, aus reinem Wasserstoff bestehende Gas beim Austritt aus den Chlorirungskammern auffängt und in solcher Menge dem in diese Kammern einzuführenden Gasgemische zusetzt, als erforderlich ist, um demselben die Fähigkeit zu explodiren zu benehmen. Das im Ueberschuss zugefügte Wasserstoffgas verhält sich vollständig wie ein inertes Gas und das Gemisch wird inexplosiv. Die Kontinuität des Chlorirungsapparates wird in diesem Falle überflüssig und kann man sich der gewöhnlichen Kammern bedienen.

Für die Fabrikation der übrigen unterchlorigsauren Salze auf nassem Wege und ohne Gasmasse kann das Gemisch aus Chlorgas und Wasserstoffgas unmittelbar verwendet werden.

Die Erfahrung, dass sich das Gemisch aus Chlorgas und Wasserstoffgas unter den dargelegten Arbeitsbedingungen gefahrlos ausnutzen lässt, hat für die Konstruktion des elektrolytischen Apparates die ungemein werthvolle Folge, dass die Gasdichtigkeit ausserhalb der Flüssigkeit vernachlässigt werden kann, dass also die elektrolytischen Diaphragmen lediglich die Flüssigkeit zu scheiden brauchen, während die Gase gemeinschaftlich aufgefangen und der Kammer zugeführt werden können.

Gautier (Engl. P. Nr. 10032 von 1894) hat entdeckt, dass sich bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen verlustbringende Nebenreaktionen durch Kühlung der Elektroden und anderer Apparattheile vermeiden lassen. Er empfiehlt seine Kühlmethode besonders für die

Herstellung von Hypochloritlösungen. Dass Nahnsen auf genau denselben Vorschlag schon im Jahre 1890 Patente in Deutschland und England erhalten hat, ist natürlich kein Hinderniss, dass diese Erfindung noch einige Male erfunden und patentirt werden wird.

Seit Entnahme seines ersten Patentes (s. Bd. I dieses Jahrbuches) scheint sich Blumenberg doch überzeugt zu haben, dass es unpraktisch ist, das an der Anode entwickelte Chlor während der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen in den Kathodenraum zu leiten. Nach seinen neuesten Patenten (D. R. P. Nr. 80395, U. S. A. P. Nr. 536848 und 537179) schickt er das elektrolytisch entwickelte Chlor zunächst in einen Gassammler und von hier aus in einen ausserhalb des Elektrolysirgefässes aufgestellten, mit der an den Kathoden erhaltenen kaustischen Lauge gefüllten Behälter. Er empfiehlt im Anodenraume einen erhöhten Druck zu halten, im Kathodenraume aber unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zu arbeiten.

Die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert und Co. hält die Entstehung freien Aetzalkalis bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen (Temp. 40—100°, Stromdichte 500 bis 1000 A. per qm) nachtheilig für die Chloratbildung und empfiehlt in der deutschen Patentschrift Nr. 83536 den Zusatz von 1 bis 5% Bicarbonat oder von organischen Substanzen, welche bei der Elektrolyse Kohlensäure liefern!

Chlor.

Wir schliessen hier nun noch einige Vorschläge zur Gewinnung von Chlor aus anderen Rohstoffen als den Alkalichloriden an. Zum Theil sind dieselben theoretisch recht interessant. Bei der Weiterentwicklung der elektrolytischen Alkali-Industrie, welche grosse Chlormengen zu liefern im Stande sein wird, ist die praktische Nutzbarkeit selbst der besseren Verfahren allerdings wenig aussichtsvoll.

Von Knorre und Pückert einerseits, Oettel andererseits haben die Bedingungen festgestellt, unter denen Salzsäure bei der Elektrolyse die beste Chlorausbeute liefert.

Von Knorre und Pückert halten nach ihrer Patentschrift (D. R. P. Nr. 83565) Diaphragmen, wenn auch unvollkommen, für unerlässlich, sie beschreiben ihr Verfahren wie folgt: Bei der elektrolytischen Zersetzung von reiner Salzsäure erhält man an der Anode nur dann ein reines Chlorgas, wenn die Säure mehr als 23% HCl enthält. Bei Anwendung von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff (vergl. Bunsen, Pogg. Ann., Bd. 100, S. 64). Nach ausgeführten Versuchen sinkt die Aus-

beute an Chlor bei abnehmender Konzentration immer mehr, so dass bei einem Gehalte der Salzsäure von ca. 7 % HCl die Ausbeute nur noch einige 70 % der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge beträgt. Bei einem Gehalte von 3 % HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch circa 50 %. Die elektrolytische Zersetzung einer solchen schwachen Salzsäure wird also nicht mehr lohnend sein. Ein Verfahren wäre in Folge dessen von grösstem Werthe, welches gestattet, auch schwache Salzsäure mit hoher Stromausbeute zu zersetzen.

Elektrolysirt man eine Chlornatriumlösung ohne Anwendung eines Diaphragmas, so wird in der Anodenflüssigkeit stets unterchlorigsaures Natrium gebildet und es entweicht nur ein Theil des primär gebildeten Chlors; befinden sich die Elektroden sehr nahe an einander, so wird fast alles Chlor zur Bildung von unterchlorigsaurem Salze verbraucht. Bei der Elektrolyse einer 16 prozentigen Chlornatriumlösung wurden z. B. zu Anfang nur 58 % und nach 20 Minuten nur noch 43 % der Stromstärke entsprechenden Chlormenge frei.

Eine Chlorgewinnung durch Elektrolyse von Kochsalzlösung ohne Diaphrama erscheint also ebenso wenig lohnend wie die Elektrolyse schwacher Salzsäure. Da nun selbst die schwächste Salzsäure unterchlorigsaure Salze unter Chlorentwicklung zersetzt, so lag es nahe, das Verhalten einer mit Chlornatriumlösung versetzten Salzsäure bei der Elektrolyse zu prüfen.

Löst man z. B. in 1 l 7 prozent. Salzsäure 160 g Chlornatrium und elektrolysirt diese Flüssigkeit, so werden zunächst 98 % der theoretischen Chlormenge frei. Diese Ausbeute sank mit der Zeit auf 85 %. Als nun die Operation unterbrochen wurde, enthielt die Flüssigkeit nur noch Spuren freier Salzsäure. Wird der Prozess derart geleitet, dass die Flüssigkeit nach der Elektrolyse noch etwas freie Säure enthält, so bleibt die ursprünglich angewendete Menge Chlornatrium stets erhalten. Die Ausbeute an freiem Chlor ist eine ebenso hohe als bei der Elektrolyse konzentrirter Salzsäure. Die übrigbleibende schwachsaure Chlornatriumlösung würde im Grossbetriebe in die Salzsäurekondensation wieder zurückgeführt und nach Aufnahme neuer Salzsäure wieder elektrolysirt werden.

An Stelle des Chlornatriums können zu demselben Zwecke andere Metallchloride verwendet werden, deren Metalle unterchlorigsaure Salze bilden.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass eine **U**-förmige Röhre mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit beschickt wurde und

zwei in die Schenkel der Röhre eingeführte Kohlenstäbe als Elektroden dienten. Ein Diaphragma wurde nicht angewendet.

Das vorliegende Verfahren beruht demnach auf der intermediären Bildung von Hypochlorit und der Einwirkung von Salzsäure auf letzteres. Ein ideal wirkendes Diaphragma würde die Bildung von Hypochlorit und die damit verbundene höhere Ausbeute an Chlor verhindern, indessen würde der Prozess bei Anwendung eines unvollkommenen, durchlässigen Diaphragmas ebenfalls durchführbar sein.

Oettel (Zeitschrift für Elektrochemie 1895 Bd. II) zeigt, dass Diaphragmen unter gewissen Bedingungen unnöthig sind: Elektrolysirt man Salzsäure ohne Anwendung einer Membran, so erhält man bekanntlich Chlorknallgas. Die thatsächlich beobachtete Ausbeute bleibt ganz beträchtlich hinter der berechneten zurück, weil das in der Flüssigkeit gelöste Chlor an der Kathode durch den nascirenden Wasserstoff wieder in Salzsäure zurückverwandelt wird. Die Verluste lassen sich durch Steigerung der (Kathoden-) Stromdichte etwas reduziren. Unter Benutzung zweier Platinbleche wurden mit 12 prozentiger Salzsäure folgende Werthe erhalten:

Stromdichte pro qm	Stromausbeute	Spannung
240 A.	41 %	1,4 V.
600 „	55 „	1,6 „
1200 „	66 „	1,7 „

Gelingt es, die Löslichkeit des Chlors in der Salzsäure herabzudrücken, so muss die Stromausbeute steigen. Der Zusatz von $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ wirkt in diesem Sinne günstig, die besten Resultate aber erhält man, wenn man konzentrirte Kochsalzlösung mit Schwefelsäure versetzt. Eine solche Lösung, als deren Komponenten man zunächst HCl, $NaCl$ und $NaHSO_4$ anzunehmen hat, löst so wenig Chlor, dass sie bei der Elektrolyse nur ganz wenig gefärbt wird und sich an der Anode das Chlor ebenso lebhaft entwickelt, wie sonst der Sauerstoff. Eine Flüssigkeit, welche im Liter 160 g $NaCl$ + 140 g H_2SO_4 enthielt (entsprechend 100 g HCl), hatte nach mehrstündiger Elektrolyse 0,64 g freies Chlor pro Liter neben 30,5 g HCl. Das absorbirte Chlor konnte durch Einblasen von Luft leicht so vollständig entfernt werden, dass KJ keine Reaktion mehr gab.

Elektrolysirt man eine derartige Lösung, so bemerkt man Folgendes. Selbst bei der niedrigen Stromdichte von 240 A. resultirt noch eine Stromausbeute von 70 %, steigert man jedoch die Stromdichte auf 600—700 A., so erhält man eine Stromausbeute von

92—98 %, welche erst nachlässt, wenn ziemlich alle freie Säure in der Lauge zersetzt ist. Hat man Schwefelsäure im Ueberschuss angewandt, so entweicht gegen Ende mit dem Chlor in steigendem Maasse Sauerstoff, und schliesslich wird die Lauge nahezu chlorfrei. Ist dagegen Kochsalz im Ueberschuss, so hört endlich die Gasentwickelung an der Anode fast gänzlich auf, weil die Lauge allmählich neutral wird; es entsteht dann unterchlorigsaures Natrium, und die Reaktion wird gegen Kupfervitriollösung geradezu alkalisch. Mit fortschreitender Elektrolyse steigt die Spannung. Bei $D_a = D_k = 600$ A. setzte sie mit 1,8 V. ein, stieg allmählich auf 2,9 und ging dann rasch auf 3,7 V. hinauf. Dieser letztere Sprung entspricht dem Punkt, wo die Lauge nur noch ganz schwach sauer reagirt, und ist verbunden mit einem raschen Abfall der Stromausbeute. Man kann geradezu aus der jeweilig herrschenden Spannung auf die Acidität der Lauge schliessen.

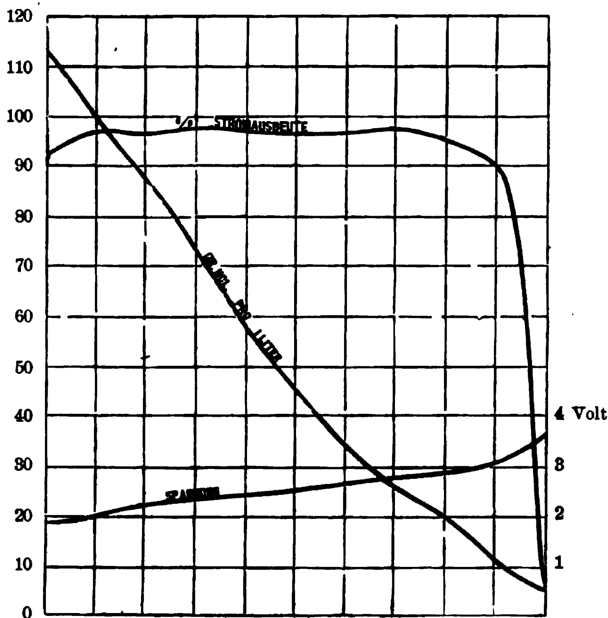


Fig. 188.

Vorstehende Figur giebt das Resultat einer Versuchsreihe mit überschüssigem Kochsalz und einer Stromdichte von $D_a = D_k = 600$ A. pro qm graphisch wieder. Die Beobachtungszeiten sind als Abscissen aufgetragen, die zugehörigen Bestimmungen der Stromausbeute, Spannung und Acidität (in g HCl pro Liter ausgedrückt) als Ordinaten. Die Versuche wurden, um den Einfluss des Lichtes auf das ent-

wickelte Chlorknallgas auszuschliessen, abends bei Gasbeleuchtung ausgeführt. Die Bestimmung der Stromausbeute geschah theils durch Absorption des Chlors und jodometrische Bestimmung, theils nach der früher mitgetheilten gasanalytischen Methode[1]) unter gleichzeitiger Einschaltung eines Knallgasvoltameters.

Ganz das gleiche Verhalten dürfte voraussichtlich Salzsäure zeigen, in welcher man grössere Mengen von Na_2SO_4 aufgelöst hat.

Zur Reduktion der E. M. K. für die Elektrolyse von Chloriden zum Zwecke der Chlorgewinnung umgiebt man nach einem Vorschlage von Hoepfner (D. R. P. Nr. 80735) die Kathoden des Zersetzungsgefässes mit Kupferchloridlösungen. Es entsteht sodann durch die reduzirende Wirkung des Stromes Kupferchlorür, das durch die Gegenwart von Chloriden, wie Kochsalz, oder Salzsäure entsprechend ihrer Lösungsfähigkeit in Lösung gehalten wird und nach in saurer Lösung durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff erfolgter Oxydation zu Chlorid in dem elektrolytischen Prozess wieder Verwendung findet, so dass ein Kreisprozess erzielt wird.

Die Anwendung des Kupferchlorids an der Kathode ermöglicht es, mit einer elektrischen Pferdekraft eine weit grössere Chlorproduktion zu erzielen, als ohne dieselbe.

Selbstverständlich kann dieses Verfahren in analoger Weise auch für Erzeugung von Brom und Jod dienen, indem man bei dem beschriebenen Verfahren die Salzsäure bezw. die Chloride ganz oder theilweise durch die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen ersetzt.

Fast macht es den Eindruck einer Maskirung, wenn Hunt in dem Titel seines englischen Patentes Nr. 24175 von 1893 von einem Verfahren der „Chlorgewinnung" spricht. Er will nämlich Eisen- oder Zinksulfate mit Kochsalz zersetzen, und die entstehenden Eisen- bezw. Zinkchloride nach Auskrystallisiren des Natriumsulfates unter Gewinnung von Chlor und Eisen (!) bezw. Zink elektrolysiren. Es handelt sich hier doch wohl mehr um das Zink als um das Chlor.

Liste von Patenten auf anorganische Verbindungen.

Deutsche Patente.

Loewenherz Nr. 81404.
Goerlich & Wichmann Nr. 82081.
de Ferranti & Noad Nr. 84362.
Siemens & Halske Nr. 85103.
Acheson Nr. 85197.

1) Zeitschrift für Elektrochemie I, 354.

Englische Patente.

de Ferranti & Noad Nr. 3372 von 1894.
Mackey & Hutcheson Nr. 6925 von 1894.
Wacker Nr. 3183 von 1895.
Castner Nr. 12218 u. 12219 von 1894.
Dickerson & Suckert Nr. 5730 von 1895.
Hulin Nr. 23274 von 1894.
Dunn Nr. 19423 von 1894.
Gearing Nr. 1807 von 1895.
Willson Nr. 16705 von 1894.

Amerikanische Patente.

Dickerson & Suckert Nr. 535944.
Browne & Chaplin Nr. 538998.
Willson Nr. 541137.
Willson Nr. 541138.
Darling Nr. 541579.
Willson Nr. 11511.
Acheson Nr. 542982.
Cabell Nr. 549435 u. 549436.
Clarke Nr. 551461.
Browne & Chaplin Nr. 551361.
Cabell Nr. 552413.

Speziell auf Alkali- und Chlorgewinnung beziehen sich noch:

Deutsche Patente.

Knöfler & Gebauer Nr. 80617.
Solvay Nr. 80663.
Hoepfner Nr. 80735.
Thofehrn Nr. 81792.
Hulin Nr. 81893.
Anciennes Salines dominales de l'Est. Nr. 82352.
Darling & Forrest Nr. 83097.
Hargreaves & Bird Nr. 83527.
Solvay Nr. 83535.
Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. Nr. 83536.
Sinding Larsen Nr. 83539.
von Knorre & Pückert Nr. 83565.
Bein Nr. 84547.
Kellner Nr. 85041.
Hargreaves & Bird Nr. 85154.

Amerikanische Patente.

Blumenberg Nr. 536848.
Blumenberg Nr. 537179.
Blackmann Nr. 541146.
Vautin Nr. 541465.
Rosenbaum Nr. 546348.
Sinding-Larsen Nr. 546353.
Craney Nr. 549186.
Hargreaves & Bird Nr. 548162.

Englische Patente.

Craney Nr. 9979 von 1894.
Hermite, Paterson & Cooper Nr. 6497 von 1894.
Hulin Nr. 11587 von 1894.
Solvay & Co. Nr. 14987 von 1894.
Hermite, Paterson & Cooper Nr. 10930 von 1825.
Hermite, Paterson & Cooper Nr. 10929 von 1895.
Kellner, Nr. 7458 von 1895.
Störmer Nr. 10445 von 1895.
Solvay Nr. 14988 von 1894.
Hulin Nr. 23370 von 1894.
Rosenbaum Nr. 17288 von 1895.
Kellner Nr. 20259 von 1894.
Hulin Nr. 23117 von 1894.
Kellner Nr. 25368 von 1894.
Thofehrn Nr. 7994 von 1894.
Kellner Nr. 9285 von 1894.
Gautier Nr. 10032 von 1894.
Bein Nr. 21838 von 1894.

Organische Verbindungen.

Die bisherigen elektrochemischen Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie sind von Löb in einer in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienenen Abhandlung: Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen gesammelt worden. Wir müssen von einer näheren Inhaltsangabe absehen, da eine Sonderausgabe der Arbeit in der Knapp'schen Encyklopädie der Naturwissenschaften erschienen ist, und daher jedem, der sich mit organischen Arbeiten beschäftigt, leicht zugänglich ist.

Wenn sich jetzt auf dem Gebiete der organisch-chemischen Technik die Anzeichen einer ausgedehnteren Anwendung der Elektrizität mehren, so ist es begreiflicherweise die Anilinfarben-Industrie, welche in erster Linie diese Hülfskraft für ihre Arbeiten auszunutzen versucht. Eine grosse Mannigfaltigkeit der elektrolytischen Methoden speziell bei der Verarbeitung aromatischer Verbindungen ist allerdings zunächst nicht festzustellen. Es handelt sich meist um verhältnissmässig einfache Reduktions- und Oxydationsvorgänge.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. fahren fort auf die Reduktion von Nitroverbindungen Patente zu nehmen.

Aromatische Nitromine, nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 75260 verarbeitet, liefern nach D. R. P. Nr. 78829 intermediär Hydroxylaminderivate, die sich schnell in Amidophenolderivate umlagern.

Das in Patent Nr. 77806 (dieses Jahrbuch, Bd. I) beschriebene Verfahren, auf die Ester der Nitrocarbonsäuren angewandt, liefert nach dem D. R. P. Nr. 79865 die Amidophenolkarbonsäureester.

Die Nitroderivate der Chinolinbasen liefern, ebenfalls nach dem Verfahren des Hauptpatentes Amidophenole der Chinolinreihe. D. R. P. Nr. 80978.

Nach D. R. P. Nr. 81621 erhält man bei Benutzung von Nitrosulfosäuren an Stelle der Nitrokohlenwasserstoffe des unter Nr. 75260 patentirten Verfahrens durch elektrolytische Reduktion die entsprechenden Amidophenolsulfosäuren.

Die p-Nitro- oder auch die p-Nitrosoalkylaniline bezw. Toluidine liefern nach demselben Verfahren (vergl. auch D. R. P. Nr. 78829) p-Amidoderivate der alkalyrten m-Oxyaniline, bezw. deren Homologen. D. R. P. Nr. 81625.

Während nach den bisher beschriebenen Verfahren bei der elektrolytischen Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in

konzentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure Amidophenole bez. deren Derivate entstehen, so wurde nach D. R. P. Nr. 85198 gefunden, dass bei der Anwendung von aromatischen Nitroaldehyden unter den gleichen Bedingungen nicht die erwarteten Aldehydoamidophenole, sondern Aldehydohydroxylamine bez. Derivate (Kondensationsprodukte) von diesen entstehen. Im Nachfolgenden seien zwei typische Beispiele gegeben.

10 kg m-Nitrobenzaldehyd werden in 150 kg Schwefelsäure gelöst und in der im Pat. 75260 und dessen Zusätzen beschriebenen Weise (Spannung des Stromes 4 bis 6 Volt, Stromstärke 1 Ampère, Dichtigkeit an der negativen Elektrode 6 bis 7 Ampère auf 1 qd, bei gewöhnlicher Temperatur) so lange der elektrolytischen Reduktion unterworfen, bis in einer Probe kein unveränderter Nitroaldehyd mehr nachzuweisen ist. Beim Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen Wasser scheidet sich ein farbloser, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, welcher ein Anhydroderivat des m-Aldehydrophenylhydroxylamins $C_6H_4 <\begin{matrix} COH \\ NH(OH) \end{matrix}$ ist. Dasselbe ist identisch mit dem von Bamberger (Ber. 28, 250) bei der Reduktion des m-Nitrobenzaldehyds mit Zinkstaub erhaltenen Körper. Es löst sich wie dieser in den üblichen organischen Solventien nicht auf und liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid den von Bamberger beschriebenen m-Nitrosobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 106°.

p-Nitrobenzaldehyd, in dem gleichen Mengeverhältniss in konzentrirter Schwefelsäure gelöst, liefert unter den im obigen Beispiel beschriebenen Bedingungen ein Reduktionsprodukt, welches sich durch Zusatz von Wasser als orangegelber, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff unlöslicher Niederschlag abscheidet. Aus Nitrobenzol krystallisirt dasselbe in Form breiter orangegelber Nadeln, welche bei etwa 225° schmelzen. Die Verbindung reduzirt Fehling'sche Lösung, ist nicht wie die vorige ein Anhydroderivat, sondern hat die Zusammensetzung eines Aldehydophenylhydroxylamins. Bei der Destillation mit wässerigem Eisenchlorid entsteht daraus in glatter Reaktion p-Nitrosobenzaldehyd, welcher aus verdünntem Alkohol, in dem er mit grüner Farbe löslich ist, in Form gelblicher Blättchen vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt.

Analog verhalten sich andere Nitroaldehyde der aromatischen Reihe.

Die Aldehydohydroxylamine bez. deren Derivate sollen zur Darstellung von Farbstoffen oder pharmazeutischen Produkten Verwendung finden.

Aehnliche Reduktionsprozesse sind auch von andern Anilinfabriken benutzt worden, so wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Herstellung von Naphtazarin (D. R. P. Nr. 79406) 1 Th. $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin in 20 Th. Schwefelsäure von z. B. 66° B. gelöst und bei etwa 130° der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Schwefelsäurelösung des Dinitronaphtalins, in welcher sich die Kathode befindet, ist von der Schwefelsäure, welche die Anode aufnimmt, durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Gute Resultate erhält man z. B. bei Anwendung eines Stromes von 15 Ampère auf je 100 qc Elektrodenfläche. Die Einwirkung des Stromes wird unterbrochen, wenn sich kein unverändertes Dinitronaphtalin mehr vorfindet.

Man kühlt ab, giesst die Schmelze in Eiswasser und filtrirt von ungelösten Bestandtheilen ab. Das Filtrat enthält das sog. Zwischenprodukt, welches identisch ist mit dem nach dem Pat. 76922 aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin erhältlichen Zwischenprodukt. Die Lösung des Zwischenproduktes wird etwa 1 Stunde zum Kochen erhitzt; beim Erkalten scheidet sich Naphtazarin in äusserst reinem Zustande aus, welches filtrirt und gewaschen wird und am besten in Teigform zum Färben und Drucken nach dem Verfahren des Pat. 41518 entweder als solches oder in Form seiner löslichen Verbindung mit Sulfiten verwendet wird.

Lässt man den elektrischen Strom auf ein Gemisch von $\alpha_1 \alpha_4$- und $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin unter obigen Bedingungen einwirken, so vollzieht sich die Naphtazarinbildung ebenfalls in sehr glatter Weise: man erhält dann intermediär ein Gemisch von Zwischenprodukten, welche sich leicht in Naphtazarin umwandeln lassen. Es ist demnach in dem vorliegenden Verfahren nicht erforderlich, die beiden isomeren Nitrokörper von einander zu trennen.

Bei dem Verfahren der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen (D. R. P. Nr. 84607) handelt es sich ebenfalls um die elektrolytische Reduktion von Nitroverbindungen. In diesem Falle führt man Nitroleukokörper vom Typus NO_2 (4) — $C_6 H_4$ — (1) CHR_2 in die Carbinole NH_2 (4) — $C_6 H_4$ — (1) $COHR_2$ über. (R soll in diesen Formeln aromatische Radikale mit primären, sekundären oder tertiären Amidogruppen oder mit Hydroxylgruppen bezeichnen.)

Foelsing (Ztschr. f. Elektrochemie, II, 1895/6) erhielt durch die Elektrolyse des Paraphenylendiamins an der Anode einen schönen indigoähnlichen Farbstoff, der sich leicht reduziren lässt; durch Oxydationsmittel entwickelt sich wiederum der blaue

Farbstoff. Die Reduktion des blauen Farbstoffes erfolgt auch durch das Umkehren des Stromes, ebenso findet die Erzeugung des Farbstoffes wieder statt, wenn man nochmals den Strom umkehrt.

Das p-Phenylendiamin wurde durch elektrolytische Reduktion des Amidoazobenzols erhalten.

Bei der Elektrolyse des Benzolparaphenylendiamins resultirte ebenfalls an der Anode ein blauer Farbstoff, welcher sich dem aus p-Phenylendiamin erhaltenen analog verhielt.

Die Versuche zur Herstellung von künstlichem Indigo sind noch nicht abgeschlossen, doch liegen bereits sehr interessante Ergebnisse vor.

Kauffmann erhielt durch Elektrolyse des Benzaldehydes an der Kathode Hydrobenzoïn (Ztschr. f. Elektrochemie, II, 1895/6). Bei den Versuchen dienten als Elektroden Platinbleche; die Kathode stand in einem Thoncylinder.

Die Kathodenflüssigkeit wurde durch Auflösen von 20 ccm Benzaldehyd in 500 ccm einer 12- bis 15 prozentigen Kaliumbisulfitlösung hergestellt. Die Anodenflüssigkeit bestand aus verdünnter Schwefelsäure oder aus verdünnter Bisulfitlösung. Die Spannung in der Zelle betrug 6—7 Volt, die Stromstärke durchschnittlich 0,8 Ampère, woraus sich eine Stromdichte von etwa 60 Ampère pro qm an der Kathode berechnet. Bei der Elektrolyse schieden sich an der Kathode zunächst einige Oeltröpfchen aus, bald aber auch Partikel eines weissen Körpers, welche sich in dem Maasse vermehrten, als die Lösung alkalisch wurde. Nach 24 Stunden war die Reaktion beendet, und im Thoncylinder befand sich eine gelblich weisse, krümelige Substanz. Dieses Rohprodukt, etwa 10—13 g, wurde zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und Bisulfit behandelt, um die Ueberreste von Benzaldehyd vollständig zu entfernen, und hierauf mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei eine geringe Menge eines Harzes ungelöst zurückblieb, erhielt man das Hauptprodukt der Elektrolyse in Form schöner, weisser Krystalle, welche, noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, vollständig analysenrein waren. Eine Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{14} H_{14} O_2$ des Hydrobenzoins stimmen.

Ber. für $C_{14} H_{10} O_2$		Gef.
C	78,50	78,37
H	6,54	6,63

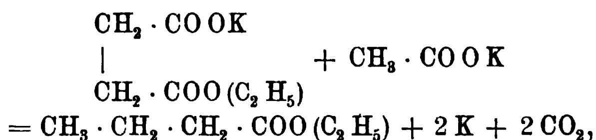
Da aber die Substanz schon bei 127° schmolz, und bei längerem Erhitzen auf 100° zusammensinterte, so dürfte sie aus einem Gemische von Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin bestanden haben. Hydrobenzoin schmilzt bei 134°, Isohydrobenzoin bei 119,5°, hat aber die Eigenschaft, unter Umständen schon bei 100° flüssig zu werden. Durch Oxydation mit Salpetersäure lieferte die Substanz Produkte, unter welchen sich Benzoin nachweisen liess.

Die Fortsetzung der Elektrolyse von Aldehyden und Ketonen und die weitere Verfolgung der bei diesen Versuchen stattgehabten Reaktionen werden in Aussicht gestellt.

Noyes und Clemens erhielten durch Elektrolyse von p-Nitrobenzoësäure in Schwefelsäurelösung an der Kathode p-Amidobenzoësäure (Technology Quarterly, Boston, Heft 7, S. 211).

Noyes und Dorrance unterwarfen nun einige schon in p-Stellung substituirte Nitroverbindungen, nämlich p-Nitranilin, p-Nitrophenol und p-Chlornitrobenzol, in der $2^1/_2$ bis 3fachen Menge konzentrirter Schwefelsäure gelöst, der elektrolytischen Reduktion. Das erstere wurde zu p-Phenylendiamin, die beiden letzteren zu p-Amidophenol reduzirt. Ber. d. d. ch. Ges. 1895, S. 2349.

Zur Synthese der Monocarbonsäuren der Fettreihe theilen von Miller und Hofer (Ber. d. d. ch. Ges. 1895, S. 2427) mit, dass bei der Elektrolyse der Lösung eines Gemisches von Salzen der Fettsäuren und der Monoëster der Dicarbonsäuren Monocarbonsäureester entstehen. So ergiebt Kaliumäthylsuccinat mit Kaliumacetat Buttersäureäthylester, nach der Gleichung



$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOK \\ | \\ CH_2 \cdot COO(C_2H_5) \end{array} + CH_3 \cdot COOK$$

$$= CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO(C_2H_5) + 2K + 2CO_2,$$

desgleichen mit Propionat Valeriansäureester, mit Butyrat Capronsäureester, mit Isobutyrat Isobutylessigsäureester. Besonders leicht vollzieht sich die Bildung des Capronsäureesters, so dass die Reaktion sich zur Darstellung der Säure empfiehlt. Das Kaliumäthylsuccinat lässt sich andererseits durch Kaliumäthylmalonat oder durch die Salze der verschiedenen Tricarballylestersäuren ersetzen. So liefert das erstere mit Kaliumacetat Propionsäureester, mit Kaliumpropionat Buttersäureester, mit Kaliumbutyrat Valeriansäureester. — Die Elektrolyse wird zweckmässig unter Anwendung eines Diaphragmas vorgenommen. Der Anodenraum enthält die Lösung des Salzgemisches, der Kathodenraum eine Lösung des fettsauren Salzes oder einfacher

von Kaliumcarbonat, welches durch Einleiten von Kohlendioxyd stets auf gleicher Zusammensetzung gehalten wird.

Foelsing beschäftigte sich mit Extraktion und Klärung natürlicher Farbstoffe.

Farbholzextrakte elektrolysirt er (nach D. R. P. Nr. 80036) bei einer Dichte von 3° Bé und einer Temperatur von 60° nach Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure (200 g $K_2 Cr_2 O_7$, 100 g $N_2 SO_4$ auf 10 cbm Brühe) unter Benutzung von in Holzrahmen eingespannten Elektroden aus Platindrahtgeflecht. Zu dieser Arbeit dienen am besten Holzbottiche von 3 m Breite, 4 m Länge und 1 m Höhe. Es werden nur zwei, 4 m von einander entfernte Elektroden benutzt, durch welche man dem Bade einen Strom von 60 V. × 12 A. 15 bis 30 Minuten lang zuführt. Die Verunreinigungen scheiden sich grösstentheils als Schlamm aus. Es erfolgt nun Neutralisation durch Baryum- oder Strontiumcarbonat, Abkühlung, Filtration und Eindampfen des Filtrates auf gewünschte Stärke.

Das Verfahren stützt sich auf folgende Erwägungen und Erfahrungen. Nachdem Foelsing erkannt hatte, dass Hämateïn das Hämatoxylin um etwa 25 % an Farbenkraft übertraf, und dass letzteres an der Farbenlackbildung überhaupt nicht theilnimmt, nachdem er ferner festgestellt hatte, dass beim „Fermentiren“ des Blauholzes durch Gärung zunächst Hämatoxylin und daraus durch Oxydation Hämateïn entstehe, ging er zu Versuchen über, hämateïnreiche Blauholzextrakte auf elektrochemischem Wege herzustellen. Diese Versuche führten dann zu oben beschriebenem Verfahren, nach welchem jetzt fabrikmässig ein Extrakt erzielt wird, der in seinen Färberesultaten den von Färbern mit fermentirtem Holze erzielten mindestens gleichkommt.

Den durch Gärung des Quebrachoholzes aus Quebrachin entstehenden lackbildungsfähigen Farbstoff Quebracheïn kann man nach einer andren Veröffentlichung von Foelsing (Elektroch. Ztschr. II, S. 61) auch elektrolytisch erhalten.

Für Versuche im kleinen Maassstabe empfiehlt sich folgender Weg:

Frischgeraspeltes Quebrachoholz (Hirnschnitt) wird mit kaltem Wasser und zwei Atmosphären Druck extrahirt. Die Brühe, welche ca. 3° Bé. stark ist, wird der Elektrolyse unterworfen, es schlägt sich alsdann an der Anode sämmtliches Quebracheïn als dunkelrothbrauner Schlamm nieder; man entfernt den Schlamm von der Elektrode, trocknet denselben auf Chamotteplatten, löst in Aether und

lässt auskrystallisiren. Es resultirt das Quebracheïn als ein weisses, fein nadelförmiges Produkt, welches an der Luft rasch braun wird.

Zur technischen Gewinnung des Quebracheïns verfährt man, wie nachstehend:

1. Extraktion des Quebrachoholzes;
2. Entharzung der Brühen;
3. Elektrolyse der entharzten Brühen;
4. Trennung des Niederschlages von den Brühen (die Brühe wird zur Gewinnung von entfärbtem, geklärten Quebrachoextrakte eingedampft). Die Trennung geschieht vermittelst Filterpresse und erhält man den Farbstoff als festen Kuchen;
5. Trocknen des Kuchens;
6. Pulverisiren.

Das Quebracheïn dürfte dem Catechu scharfe Konkurrenz bereiten, da das Quebracheïn ein werthvolleres, ausserdem billigeres Braun als das Catechu liefert und wird es Verwendung sowohl in der Färberei als auch Druckerei von Baumwolle und Wolle finden.

Foelsing's Versuche (Ztschr. f. Elektrochemie, II, 1895/6) zur Herstellung von hämateïnreichen Campècheholz- bezw. von Hämateïn und von brasileïnreichem Rothholz-Extrakten bezw. von Brasileïn auf elektrochemischem Wege verliefen anfangs immer erfolglos, indem bei der Elektrolyse einer Blauholzabkochung an der Anode ein brauner bis braunschwarzer Schlamm erhalten wurde, welcher in Wasser unlöslich war, also kein Hämateïn, sondern wahrscheinlich ein höheres Oxydationsprodukt des Hämatoxylins vorstellte.

Erst bei genauer Beobachtung einer gleichmässig innegehaltenen, niedrigeren Temperatur von 12° — vorher wurden die Flotten bei ca. 70° elektrolysirt, mit welcher Temperatur die Brühen von den Extrakteuren kamen — wurde in geeignet konstruirten Bassins bei 12 Amp. und 60 Volts an der Anode ein gelbbrauner Niederschlag erhalten, welcher vorwiegend aus Hämateïn bestand.

Sobald die Elektrolyse beendet war, was für eine Flottenmenge von 10 000 Liter immer eine halbe Stunde dauerte, wurde die schlammige Brühe nach dem Hauptbassin abgelassen, um von hier aus zum Verdampfapparate zu gelangen. Während des Verdampfens löste sich der gelbbraune Schlamm und bei der fortgeschritteneren Konzentration, ungefähr bei 20° Bé., zeigten sich bei den am Vakuumapparate entnommenen Proben feine Hämateïnkrystalle, die sich bei 25° Bé. noch bedeutend vermehrten. Bei der langsamen Abkühlung des fertigen 25grädigen Extraktes krystallisirte dann der

grösste Theil des Hämateïns in kleinen goldbronzeglänzenden Blättchen mit grünem Reflex völlig aus.

Bei der Elektrolyse der Rothholzflotte wurde genau so, wie bei derjenigen der Blauholzabkochung verfahren und resultirte an der Anode ein rothbrauner, schlammiger Niederschlag, der während der halbstündigen Dauer der Elektrolyse bei 12 Amp. und 60 Volts kontinuirlich durch eine Bürstvorrichtung von den Nickelin-Elektrodenplatten entfernt wurde. — Dieselbe Bürstvorrichtung war auch bei der Entfernung des Hämateïnniederschlags in Funktion. — Der gleichmässig in der Flotte vertheilte Niederschlag löste sich während des Eindampfens auf und das fertige 20grädige Extrakt war nach dem Erkalten mit kleinen silberbronzeglänzenden Brasileïn-Krystallen reichlich durchsetzt.

Nach dem Zuckerraffinationsverfahren von Javaux und Gallois (U. S. A. P. Nr. 543249 vom 23. Juli 1895) wird zu dem auf 85—90 ° C. erhitzten Zuckersafte Kalk oder Baryt hinzugefügt, bis eine schwach alkalische Reaktion entsteht. Der filtrirte Saft wird dann in zwei Reihen von Behältern elektrolysirt. Letztere enthalten poröse Scheidewände, so dass für die entgegengesetzten Elektroden besondere Zellen gebildet werden. In den Anodenzellen befindet sich die Zuckerlösung. Die Anoden selbst bestehen aus Bleiplatten. In den Kathodenzellen zirkulirt Wasser. Als Kathoden können Platten oder Stäbe aus jedem in Alkalihydraten unlöslichen Materiale dienen. Die sauren Bestandtheile des Zuckersaftes vereinigen sich mit dem Anodenmetalle, die basischen gehen in die Kathodenzellen über. Da sich anfangs lösliche Bleiverbindungen an der Anode bilden, so soll die Elektrolyse in Fraktionen durchgeführt werden, dadurch, dass der Saft durch mehrere Reihen von Elektrolysatoren fliessen muss. Die meisten der anfangs bestehenden löslichen Bleisalze werden später wieder abgeschieden. Sollte trotzdem nach beendigter Elektrolyse noch etwas Blei in Lösung sein, so setzt man zuerst ein wenig Phosphorsäure bis zu schwach saurer Reaktion der Flüssigkeit zu und neutralisirt nun vorsichtig mit Kalkmilch. Der so gereinigte Saft wird dann, wie üblich, verdampft.

Bei der elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften nach dem vorbeschriebenen oder einem ähnlichen Verfahren scheint die Société Anonyme Raffinerie Say (Engl. P. Nr. 7108 von 1895) insofern auf Schwierigkeiten gestossen zu sein, als sich die Bleianoden mit unlöslichen Niederschlägen bedeckten, welche den glatten Verlauf der Elektrolyse beeinträchtigten. Ein grosser Theil dieser Niederschläge bestand übrigens aus Bleioxyd. Augenscheinlich waren

die organischen Säuren zu schwach, dasselbe zu binden. Es wurde daher den Säften ein wenig (etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ des Aschengewichtes) Kochsalz zugesetzt. Ausserdem wird vorgeschlagen, der Anode die Form eines Wellbleches zu geben und dieses auf- und abwärts zu bewegen. Beides, die wirksameren Anionen des zugesetzten Salzes und die Bewegung der Anoden sollen letztere rein und entsprechend wirksam erhalten.

Dammeyer theilt mit (Elektrochem. Ztschr. II 1895, S. 34), dass die von ihm auf eigene Kosten in der Zuckerfabrik Ottleben eingerichtete elektrische Saftscheidung nach der Kampagne 1894/95 sofort von der Zuckerfabrik Ottleben unter Zahlung der Patentprämie käuflich übernommen wurde, und dass er eine gleiche Anlage jetzt in Russland einrichte.

Um Wollfett von der Wolle zu entfernen, wendet Burton (U. S. A. P. Nr. 537403 vom 5. April 1895) so kräftige Mittel an, dass man nach Beendigung der Elektrolyse nach der Wolle wohl vergeblich suchen wird.

Aspinall, Hoar und Wyse (D. R. P. Nr. 80935) wollen die Oele und Fette in der Weise reinigen, dass sie dieselben in den Kathodenraum eines mit Kochsalzlösung oder verdünnter Schwefelsäure gefüllten, durch ein Diaphragma in zwei Abtheilungen getheilten Elektrolysirapparates einführen und daselbst durch andauernde heftige Bewegung mit den Elektrolyten emulgiren, und dann einen Strom von mindestens 6 Volt durch die Zelle hindurchsenden. Das Oel wird dabei nur durch die reduzirende Wirkung des entwickelten Wasserstoffs gereinigt. Die Kathode besteht aus Kupfer, die Anode aus Kohle. Unter Umständen kann der Oelemulsion während der Elektrolyse Wärme zugeführt werden, jedoch darf die Temperatur zweckmässig 82° nicht übersteigen.

Weitere Patente auf organische Verbindungen, ausser den hier erwähnten, sind nicht ertheilt worden, so dass wir dieselben wohl nicht noch einmal in einer Patentliste zusammen zu stellen brauchen.

Analyse.

Eine recht nützliche Uebersicht über elektroanalytische Methoden giebt uns Neumann in einer auch als Sonderausgabe in Knapp's Encyclopädie der Elektrochemie erschienenen Abhandlung, die zuerst in der Zeitschrift für Elektrochemie (II, 1895) veröffentlicht wurde.

In der Sitzung der Chemical Society vom 21. Februar theilte A. P. Laurie mit, dass ein Element, welches aus einer Zink- und einer Platinplatte besteht, die in eine Lösung von Jod in Jodkalium tauchen, eine konstante elektromotorische Kraft liefert, die von dem Gehalte der Flüssigkeit an freiem Jod abhängig ist. Bei einem Gehalte von 0,0001 % Jod ist die elektromotorische Kraft 1,320 V.; bei zunehmendem Jodgehalte steigt sie rasch, bis sie bei 0,001 % Jod 1,369 V. beträgt; von da nimmt sie langsam, aber regelmässig zu. Bei 0,1 % Jod ist sie 1,460 V. Er glaubte, dass sich auf diese Beobachtung eine Methode zur Bestimmung des Jodgehaltes von Lösungen durch Strommessung begründen lasse.

Vortmann hat seine Methode zur elektrolytischen Bestimmung der Halogene, speziell des Jods, weiter ausgearbeitet. Als Anode benutzt er ein uhrglasförmiges Silberblech. Dadurch, dass die Elektrolyse in alkalischer Lösung entweder in Gegenwart von weinsaurem Alkali in der Wärme bei einer 1,3 Volt nicht übersteigenden Spannung, oder ohne Zusatz von weinsaurem Alkali in der Kälte bei einer Spannung von höchstens zwei Volt vorgenommen wird, wird die Auflösung von Silber an der Anode und die Wiederausfällung des gelösten Silbers an der Kathode verhindert; die Kathode braucht daher nicht mehr mitgewogen zu werden; als Material für die Kathode eignet sich am besten Platin oder auch Kupfer. Die mit dem ausgeschiedenen Jodsilber bedeckte Anode braucht nur mit Wasser gewaschen zu werden, sie wird dann sogleich im Luftbade getrocknet, wobei die Temperatur bis zum beginnenden Schmelzen des Jodsilbers gesteigert werden muss. Um das Jod vollständig auszufällen, muss die Elektrolyse so lange fortgesetzt werden, bis entweder der Elektrolyt keine Jodreaktion mehr zeigt, oder bis nach Ersatz der Anode durch eine frische, das Gewicht der letzteren nicht mehr zunimmt. — Vortmann hat auch den Einfluss von anwesenden Sulfaten, Nitraten und Acetaten, sowie einer zu grossen Menge von Alkali auf die Bildung des Jodsilberniederschlages bestimmt. (Akademie der Wissenschaften. Wien, 11. 7. 95.)

Nissenson beschreibt die von ihm im Centrallaboratorium der Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation (Stolberg) eingerichtete Anlage für elektrolytische Arbeiten in der Zeitschrift für Elektrochemie I (1894/95), S. 530. Der Mittheilung sind ausser einer photographischen Abbildung zwei in grösserem Maassstabe ausgeführte, die Schaltvorrichtungen betreffende Tafeln beigegeben.

Einen Apparat zur Elektroanalyse, welcher sich durch geringes Gewicht und geringe Kosten der Platinelektroden, Freibeweglichkeit der letzteren und vollkommene Ausnützung der gesammten Kathodenfläche auszeichnet, macht Gröger in der Zeitschr. f. angew. Chemie (1895, S. 625) bekannt.

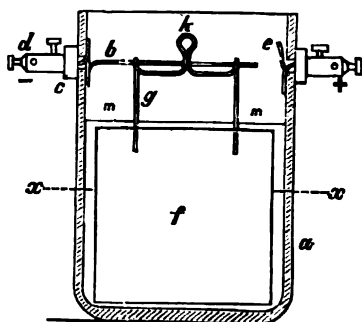


Fig. 189.

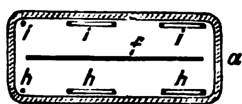
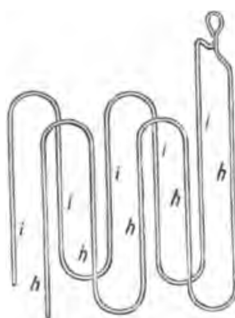


Fig. 190.

Ein Batterieglas *a* (Fig. 189 u. 190) von rechteckigem Querschnitt mit möglichst ebenen Wänden (im Lichten etwa 80 mm breit, 30 mm dick und 120 mm hoch) und oben wagrecht abgeschliffenem Rande ist an beiden Schmalseiten in der Mitte 100 mm über dem Boden durchbohrt. Durch die eine Bohrung geht lose ein 1 mm dicker Platindraht *b*, welcher knapp an der inneren Gefässwand nach aufwärts, dann wieder nach abwärts gebogen ist und dann wagrecht in das Gefäss etwa 70 mm weit hineinragt. Festgehalten wird der Draht durch ein Kork- oder Kautschukscheibchen *c*, durch welches er hindurchgesteckt ist, und durch eine zweibohrige Polklemme *d*, die kräftig an den Kork gedrückt und an den Draht geklemmt wird. In derselben Weise ist auf der gegenüberliegenden Seite ein kurzer hakenförmiger Platindraht *e* befestigt. Draht *b* dient als Träger für die Kathode. Diese besteht aus einem quadratischen, etwa 12 g schweren ebenen Platinblech *f* von 70,7 mm Seitenlänge (d. i. 1 qdm Oberfläche), welches mit dem daran festgeklemmten Bügel *g* aus 1 mm starkem Platindraht von der aus Fig. 191 ersichtlichen Form an den Draht *b* so gehängt wird, dass es den Boden des Glases fast berührt.


Fig. 191.

Die Anode besteht aus einem 1 mm dicken, etwa 16 g schweren Platindraht, der so gebogen ist, wie Fig. 191 in perspektivischer Darstellung zeigt. Sie wird in den etwas federnden Draht-

haken *e* von oben so eingeschoben, dass die beiden in zwei zu einander parallelen Ebenen liegenden auf- und abwärts gebogenen Drahttheile *h* und *i* sich an die Innenwand der Breitseite des Glasgefässes anschmiegen und mit den unteren Bügeln auf dessen Boden aufsitzen.

Jordis empfiehlt zur elektrolytischen Bestimmung von Zink und anderen Metallen die Verwendung milchsaurer oder glycolsaurer Lösungen (Bericht über die II. Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Ztschr. f. Elektrochemie II, 1895/96, S. 138). Er bemängelt dagegen die Classen'schen Oxalat-Methoden. Classen (ibid. S. 181) und Nissenson (ibid. S. 183) weisen die Behauptungen von Jordis entschieden zurück.

Kreichgauer (Ztschr. f. anorganische Chemie, 1895, Bd. IX, S. 89—125) beschäftigt sich eingehend mit der Analyse des Bleiglanzes. Nach Erörterung der verschiedenen Vorschriften und seiner eigenen Erfahrungen kommt er zu folgenden Schlüssen:

Stark antimon- oder auch zinkhaltige Produkte werden am besten nach der Strom-Methode analysirt.

Wenig Antimon enthaltende Bleiprodukte der Bleisalze werden am sichersten durch Elektrolyse bestimmt, am raschesten auch dann, wenn direkt mit Salpetersäure gelöst werden kann.

Die Methode der Bromfällung giebt für die Technik hinreichend gute Resultate; dieselben werden quantitativ, wenn man mit gewissen, stets leicht einzuhaltehden Bedingungen arbeitet und so den Fehler konstant macht.

Die Elektrolyse ist (bei Abwesenheit von Antimon) deshalb die sicherste Methode, weil sie von vielen, die gebräuchliche, gewichtsanalytische Bestimmung schädlich beeinflussenden Zufällen befreit ist. Die einfache Sulfatbestimmung wird beinahe nur dann genau, wenn Blei allein (an Säurereste gebunden) vorhanden ist. Sobald man zum Auswaschen des schwefelsauren Niederschlages schreiten muss (beispielsweise bei Anwesenheit von Zink und Wismut), erhält man wohl unter den eigenen, aber selten mit fremden Analysen übereinstimmende Resultate.

Nach allen diesen Ergebnissen räumt der Verfasser dem elektrolytischen Verfahren entschieden den Vorzug ein.

Gröger empfiehlt mit Rücksicht auf die Uebelstände bei der elektrolytischen Manganbestimmung, das niedergeschlagene Superoxydhydrat jodometrisch zu bestimmen. Ztschr. f. angew. Chemie 1895, S. 254.

Smith und Spencer beobachteten, dass die Fällung von Quecksilber, wie auch von Silber wesentlich beschleunigt würde, wenn der zu zerlegende Elektrolyt auf 65° bis 70° C. erhitzt wurde.

Während ferner Kadmium aus der Lösung seiner Doppelcyanide in der Kälte vollständig gefällt werden kann, so findet absolut keine Fällung statt, wenn die Flüssigkeit auf 65° erhitzt wird. Auf Grund dieser Beobachtungen haben Smith und Spencer den Nachweis geliefert, dass auf diese Weise Silber von Kadmium geschieden werden kann. Smith und Wallace haben nun gezeigt, Silber auch von Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer und Gold, Gold von Kobalt, Arsen, Kupfer, Zink und Nickel, und Quecksilber von Kadmium, Zink, Nickel und Kobalt vollständig und schnell zu trennen. Die deutsche Uebersetzung der im Journal of the Am. Chem. Soc. 1895, Bd. 17, Nr. 8 erschienenen Abhandlung findet sich in der Zeitschrift für Elektrochemie II, 1895/96.

In denselben Quellen sind die von Smith und Harris ermittelten Bedingungen zur elektrolytischen Bestimmung von Ruthenium enthalten. Es gelang dies aus einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von Ruthenium-Kalium-Chlorid bei einer Stromdichte von 0,01 bis 0,05 A. per qdm, in einer verkupferten Platinschale als Kathode. Auch aus sauren Phosphatlösungen gelang die Abscheidung. Aus einer mit Dinatriumphosphat und Phosphorsäure versetzten Lösung von Ruthenium- und Iridiumchloriden gelang schliesslich auch die Trennung beider Metalle.

Bleichen und Desinfiziren.

Recht interessante Daten über die Erzeugung von Bleichflüssigkeiten entnehmen wir einem Berichte von Engelhardt (Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie, 1895, Heft 9). Während man die anfangs konstruirten Apparate auf Parallelschaltung der Elektroden baute, und bei der niedrigen, für den Betrieb erforderlichen E. M. K. mit verhältnissmässig hoher Stromstärke eigner Dynamos und Leitungsnetze bedurfte, arbeitet man heute allgemein mit hinter einander geschalteten Elektroden. Man hat es so in der Hand, die Elektrolysirvorrichtungen etwa vorhandenen Dynamos derartig anzupassen, dass man erstere in beliebige Leitungskreise (z. B. von Beleuchtungsanlagen) einschalten kann, gleichzeitig aber auch den bei dem alten Systeme oft störenden Kontaktschwierigkeiten überhoben ist.

Nur über das anzuwendende Anodenmaterial waren die Meinungen noch sehr verschieden. Von den zwei überhaupt in Betracht kommenden Materialien waren Kohlen im Anschaffungspreis zwar billig, nützten sich jedoch rasch ab, verunreinigten die Bleichflüssigkeit und erforderten eine Filtration derselben, während wieder das Platin in den bisher angewendeten Anodenformen zu hohe Anlagekosten und hierdurch zu hohe Amortisationsquoten bedingte.

Endlich ist es Herrn Dr. Kellner, dem unermüdlichen Forscher auf dem Gebiete der elektrolytischen Chlor- und Alkalierzeugung gelungen, durch Erfindung einer sogen. „Spitzenelektrode", welche bei sehr geringem Platingewicht grosse Stromdichten zulässt, auch diesem Uebelstande abzuhelfen und dadurch der elektrolytischen Erzeugung von Bleichflüssigkeit zu einem praktischen, einfachen und dauerhaften Apparate zu verhelfen.

Der Spitzenelektrolyser, Patent Dr. K. Kellner, besteht aus einem prismatischen Kasten aus Hartgummi, in welchem eine der Betriebsspannung entsprechende Anzahl von hinter einander geschalteten Elektroden eingesetzt ist.

Die Elektroden bestehen aus Hartgummiplatten, welche auf eigenthümliche Weise mit dünnen Platinstiftchen in Form einer Bürste versehen sind. Diese Stifte sind bloss an den beiden äussersten Platten zu zwei gemeinschaftlichen Kontakten vereinigt, welche mit den Polen der Dynamomaschine verbunden sind.

Der untere Theil des Hartgummigefässes ist trichterförmig ausgebaut und trägt den Eintrittsstutzen für die zu zersetzende Kochsalzlösung. Dieselbe steigt zwischen den einzelnen Platten auf, wobei die im Eingange erwähnten Prozesse sich abspielen. Die Bildung des unterchlorigsauren Natrons wird durch das Auftreten eines an Aepfel erinnernden Geruches bemerkbar. Die aus dem Apparate durch zwei seitliche Kanäle ablaufende, bereits aktives Chlor enthaltende Lösung, hat in Folge der chemischen Reaktionen im Elektrolyser eine gewisse Temperaturerhöhung erfahren und wird daher in einer Kühlschlange auf ihre ursprüngliche Temperatur gebracht, worauf sie wieder in den Elektrolyser zurückkehrt.

Die Cirkulationsgeschwindigkeit wird so geregelt, dass der Gehalt der Lösung an aktivem Chlor bei jedem Durchgang um ca. 0,05 % zunimmt und haben die Versuche gezeigt, dass man am ökonomischsten arbeitet, wenn man den Gehalt der Lösung nicht über 1 % aktives Chlor bringt. Diese Lösung wird dann je nach der Verwendung auf entsprechende Stärke verdünnt und direkt zur Bleiche verwendet.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass man den, an und für sich ungenauen, in den Bleichereien üblichen Vorgang, die Stärke der Bleichlösungen durch die Dichte in Beaumégraden anzugeben, nicht auch auf die elektrolytisch erzeugten Bleichflüssigkeiten anwenden darf. Man muss hier schon die Titration mit unterschwefligsaurem Natron, Jodkalium und Stärkelösung zu Hülfe nehmen, welche genauere Resultate ergiebt, von jedem Arbeiter gelernt und in 1 bis 2 Minuten durchgeführt werden kann.

Die Zusammensetzung der erzeugten 1 prozent. Bleichflüssigkeit richtet sich, gleiche Spannung und Stromdichte vorausgesetzt, nach der Konzentration der angewandten Kochsalzlösung und nach der bei der Elektrolyse eingehaltenen Temperatur.

Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 20° C. und Verwendung einer 10 prozent. Kochsalzlösung enthält die Bleichflüssigkeit bei einem Gehalte von 1% aktivem Chlor:

2,09% unterchlorigsaures Natron,
0,60 „ chlorsaures Natron,
7,90 „ unzersetztes Chlornatrium

oder die in einer 10 prozent. Chlornatriumlösung enthaltenen 6% Chlor sind dann auf folgende Verbindungen vertheilt:

1% Cl als $NaClO$,
0,2 „ „ „ $NaClO_3$,
4,8 „ „ „ $NaCl$.

Die ablaufende Bleichflüssigkeit ist vollständig klar, von schwachem, äpfelähnlichem Geruch und hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert. Nach tagelangem Stehen nimmt die Bleichkraft ebenso wie bei Chlorkalklösungen natürlich ab und ist diese Abnahme verschieden, je nachdem die Flüssigkeit im Dunkeln oder im Lichte aufbewahrt wird. Ein diesbezüglicher Dauerversuch ergab folgende Resultate (siehe Tabelle auf S. 265).

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die elektrolytisch erzeugte Bleichflüssigkeit sich im Lichte nicht so rasch zersetzt als Chlorkalklösung. Im Dunkeln verhalten sich beide Lösungen im Anfange ziemlich gleich und wird erst nach 14 tägigem Stehen die leichtere Zersetzbarkeit der Chlorkalklösung bemerkbar.

Für jeden Chemiker ist es evident, dass sich beide Lösungen, gleiche Mengen aktiven Chlors vorausgesetzt, bei der Bleiche im Grossen und Ganzen gleich verhalten werden. Es wurde dies auch durch eine Reihe von vergleichenden Versuchen festgestellt, welche in Leinen-, Baumwolle- und Jutebleichereien durchgeführt wurden.

Tage	Im Lichte		Im Dunkeln	
	Chlorkalklösung	elektrische Bleichflüssigkeit	Chlorkalklösung	elektrische Bleichflüssigkeit
0	0,536	0,536	0,536	0,536
1	0,438	0,455	0,536	0,532
2	0,351	0,409	0,535	0,520
3	0,264	0,364	0,531	0,508
4	0,216	0,322	0,530	0,483
5	0,186	0,302	0,501	0,479
6	0,158	0,293	0,499	0,475
10	0,063	0,211	0,495	0,442
15	0,037	0,160	0,382	0,418
20	0,012	0,142	0,219	0,398
25	0,011	0,138	0,166	0,386

Als Vortheil bei der Anwendung elektrolytisch erzeugter Bleichflüssigkeiten ist jedoch hervorzuheben, dass das Auswaschen der gebleichten Stoffe ein leichteres ist und vom Säuern nach der Bleiche Umgang genommen werden kann.

Unter Uebergehung einer Reihe von Spezialvorschriften zum Bleichen verschiedener Waaren geben wir noch die Kostenberechnung für die elektrolytische Herstellung der Bleichflüssigkeit wieder:

Nehmen wir z. B. an, eine grössere Leinenbleiche, welche täglich 900 kg Chlorkalk verbraucht, wolle sich das gleiche Quantum Chlor in Form von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse erzeugen.

Wenn man für die Erzeugung des Bleichmittels 24 stündigen Betrieb in Aussicht nimmt, so beträgt die erforderliche Kraft rund 100 HP.

Die Anlage erfordert:

Elektrolytische Apparate	fl.	9000,—
Reservoire	„	2000,—
Dynamomaschinen	„	5500,—
Pumpen, Bleirohre, Hähne	„	2500,—
Messinstrumente, Kabel, Zubehör	„	1000,—
Summa	fl.	20000,—

Die Betriebskosten schwanken natürlich sehr, je nach den Kosten der Kraft, dem Preise des Kochsalzes, der Höhe der Löhne etc. Bei Annahme mittlerer Werthe kann man dieselben in folgender Weise zusammenfassen.

a) Bei Wasserkraft:

100 HP. durch 24^h à 0,7 kr. d. HP.-Stunde . . .	fl. 16,80
2 bessere Arbeiter à fl. 1,20	„ 2,40
2 gewöhnliche Arbeiter à fl. —,85 . . . . :	„ 1,70
1000 kg Kochsalz, wenn theilweise Wiedergewinnung angenommen	„ 10,—
Amortisation und Patentprämie	„ 8,—
Tägliche Betriebskosten	fl. 38,90

b) Dampfkraft:

100 HP. durch 24^h inkl. Amortisation und Verzinsung der Dampfmaschinen und Kessel, Kohlen, Wartung etc. in Summa mit 2 kr. die HP.-Stunde . . .	fl. 48,—
Die sonstigen Posten wie bei a)	„ 22,10
Tägliche Betriebskosten	fl. 70,10

Diesen täglichen Betriebskosten von 38,90 fl. resp. 70,10 fl. ist der Ankaufspreis für 900 kg guten Chlorkalks gegenüber zu stellen, den man bei den jetzigen Preisverhältnissen mit mindesten 90 fl. annehmen muss.

Es ergiebt sich also, die sonstigen früher erwähnten Vortheile gar nicht eingerechnet, eine bei Wasserkraft bedeutende, bei Dampfkraft noch ganz beträchtliche Ersparniss in den Kosten des Bleichmittels.

Natürlich tritt auch bei kleineren Anlagen als der als Beispiel gewählten eine entsprechende Ersparniss ein, welche nur durch die Amortisation der bei kleineren Betrieben stets relativ etwas höheren Anlagekosten um ein Geringeres vermindert wird.

In einem Vortrage vor dem Franklin Institute über das Bleichen von Textilfaserstoffen geht Matos (Journal of the Franklin Inst. 1894, Bd. 139, S. 177) auf die elektrischen Bleichverfahren von Hermite und von Kellner ein. Leider sind aber alle Angaben so allgemein gehalten, dass wir denselben keinerlei nützliche Notizen entnehmen konnten.

Ein zum Desinfiziren und Bleichen bestimmter Apparat von Hargreaves und Bird (Engl. P. Nr. 835 von 1894) ist als besondere Ausführungsform der schon früher von denselben Erfindern zur Alkali- und Chlorgewinnung konstruirten Apparate zu betrachten. Die Kathoden sind auch hier mit den Diaphragmen vereinigt, sie bilden die Wandungen der Elektrolysirgefässe. Die Flüssigkeiten werden zickzackförmig geführt, wie nebenstehende Fig. 192 u. 193 zeigen. *AA* bezeichnen die Elektrolytbehälter mit dem gemein-

schaftlichen Deckel *B*. Die aus porösem Material mit äusserem Drahtgazemantel bestehenden Wände *a* dienen als Diaphragmen und Kathoden. Als Anoden sind Kohleplatten *b* so eingehängt, dass die Flüssigkeit in der durch Pfeile angezeigten Richtung fliessen muss (Fig. 192 und 193). Fig. 193 enthält ausserdem eine Vorrichtung *g* zum Hindurchziehen von Garn, Geweben u. dgl. durch den Apparat,

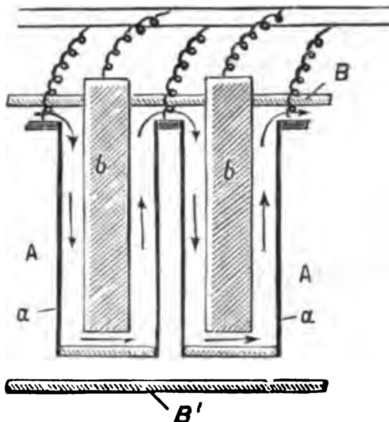


Fig. 192.

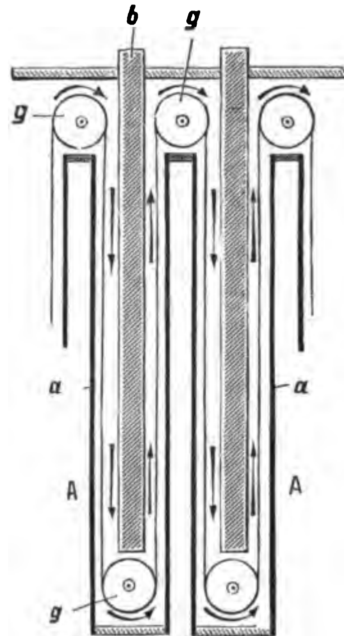


Fig. 193.

während der Elektrolyse. Alle diese Vorrichtungen lassen sich in Behälter B^1 einsetzen, damit sie erwärmt oder abgekühlt werden können.

Gegenüber der unerschöpflichen Reklame, mit welcher das Hermite'sche Desinfektionsverfahren wieder und wieder angepriesen wurde, sind wir den Herren Roscoe und Lund für ihre eingehenden Untersuchungen zur Ermittlung des wahren Werthes dieses Verfahrens sowie für die eingehenden Mittheilungen über ihre Versuchsergebnisse sehr zu Danke verpflichtet. Die Originalmittheilungen finden sich im Journal of the Society of Chemical Industry 1895, S. 225; eine wörtliche deutsche Uebersetzung hat die Zeitschrift für Elektrochemie in Bd. II, Heft 4, 5 und 6 gebracht. Wir können an dieser Stelle den etwa $1^1/_2$ Druckbogen umfassenden Bericht leider nicht wiedergeben, registriren unter Hinweis auf die eben genannten Quellen daher nur die Thatsache, dass das Hermite-Verfahren zur Sterilisation städtischer und häuslicher Abwässer, wozu es in erster Linie empfohlen wurde, durchaus unzulänglich ist.

Wir glauben daher auch auf die Berichterstattung über die im Laufe dieses Jahres für Desinfektionszwecke zur Patentirung gelangten Apparate von Hermite, Paterson und Cooper (s. Patentliste) verzichten zu dürfen.

Mit Rücksicht auf die Misserfolge der direkten elektrochemischen Sterilisation empfehlen Tyndall und Schneller zunächst Ozon mittelst elektrischer Entladung herzustellen und dieses, bezw. ozonisirte Luft in das Wasser einzublasen.

Die nachstehend aufgeführten Patente betreffend Apparate zum Bleichen und Desinfiziren sind ohne Werth.

Deutsche Patente.

Hermite, Paterson & Cooper Nr. 81967.
Hermite, Paterson & Cooper Nr. 83069.

Amerikanische Patente.

Blackmann Nr. 541147.

Färberei und Gerberei.

Neue elektrolytische Färbeprozesse für Textilstoffe sind in diesem Jahre nicht bekannt geworden. Die Möglichkeiten der Nutzbarmachung der Elektrolyse für die Zwecke des Färbens und Druckens sind ja auch in den bekannten Arbeiten von Goppelsröder nach allen Richtungen erwogen. Es mag auch wohl hinzukommen, dass einerseits die Elektrochemiker zu wenig Kenntnisse von der praktischen Färberei besitzen, während andrerseits wieder praktische Färber zu selten Zeit oder Interesse für elektrochemische Versuche übrig haben.

Dagegen hat man sich mit der elektrolytischen Färbung einiger anorganischer Produkte beschäftigt. — Nach Tibbits (D. R. P. Nr. 80779) lässt sich das bei der Elektrolyse von Alkalisalzen unter Kohlensäurezufuhr an den Bleianoden entstehende Bleiweiss dadurch färben, dass man dem Bade die Lösung eines geeigneten Farbstoffes zusetzt. Dieser Farbstoff wird von dem niederfallenden basischen Bleicarbonat aufgenommen und ertheilt dem letzteren die gewünschte Färbung, indem eine Art Lack gebildet wird. Man kann eine Färbung des basischen Bleikarbonats auch dadurch erzielen, dass man das Blei der Elektroden mit einem anderen Metall legirt, z. B. mit Zinn, oder die Elektroden aus Stäben eines Metalles oder einer Legirung, z. B. Kupfer, herstellt, auf welche Blei in der Weise gegossen ist,

dass ein Theil der Oberfläche dieser Stäbe frei bleibt. Endlich kann man beide Verfahrungsweisen verbinden, d. h. dem Bad bei dem letzterwähnten Verfahren Farbstofflösungen zusetzen.

Die Patentschrift zählt dann eine Reihe von Farbstoffen und Elektrodenkombinationen auf, mit Hülfe derer sich blaue und andere Farbentönungen hervorrufen lassen.

Japanroth, eine aus mit Eosin gefärbtem Bleioxyd bestehende Farbe, lässt sich nach „Elektricien" bequem bereiten durch Elektrolyse einer 10 prozent. Lösung von Natriumacetat oder von Natriumnitrat oder eines Gemenges des letztern Salzes mit Ammonnitrat unter Anwendung von Bleielektroden und unter gleichzeitigem Einfliessenlassen einer Lösung von Eosin oder Rhodamin in das Bad. Das entstehende Bleioxyd absorbirt den Farbstoff und scheidet sich als rothgefärbtes Pulver ab. Der Farbton desselben lässt sich durch Variiren der Konzentration der angewandten Farblösung mehr oder weniger vertiefen. Durch Ersatz der Bleielektroden durch solche aus Zink erhält man auf ähnliche Weise Zinkoxydfarben.

Ueber elektrische Gerbung liegt ein interessanter Vortrag von Foelsing vor. Da die meisten der früheren Berichte über elektrische Gerbversuche nicht nur den Stempel der Uebertreibung trugen, sondern von praktischen Gerbern in ihren Fachzeitschriften für Humbug erklärt wurden, so sind die Ausführungen des Vortragenden, der mit den Verhältnissen der Praxis und, wie aus anderen Veröffentlichungen (s. organische Verbindungen in diesem Jahrbuche) hervorgeht, gerade mit der Elektrochemie der Farb- und Gerbholz-Extraktivstoffe genau vertraut ist, von doppeltem Interesse. Wir lassen daher seine Ausführungen zum grössten Theile wörtlich folgen:

„Schon 1850 versuchten Crosse, 1860 A. Ward, 1861 W. Rehn, 1874 M. Meritens, 1876 Lucien Gaulard und Kresser, 1877 die Schweden Abom und Landin durch Zuhülfenahme des elektrischen Stromes eine Schnellgerbung zu Stande zu bringen.

Gaulard und Kresser, sowie auch die Schweden Abom und Landin haben seiner Zeit ihr Verfahren in die Praxis einführen können, letztere in der Gerberei von Nielson in Noorkoeping. Beide Verfahren gaben schon recht befriedigende Resultate, wurden aber völlig in den Schatten gestellt durch das Verfahren von Worms und Balé und der Nachahmung des Worms und Baléschen Verfahrens durch Groth.

Das Ziel, nach welchem jeder Gerber strebt, der rationell arbeiten und der sich konkurrenzfähig erhalten, bezw. seine Konkurrenz überflügeln will, ist die Ersparniss an Arbeitskraft, Zeit

und Geld, ohne Beeinträchtigung der Güte des erzeugten Fabrikates. Den wenigen nun, welche das Gros ihrer Kollegen überflügelten und welche Schnellgerbeverfahren erfanden und einführten, stand glücklicherweise die Gewalt des Kapitals helfend zur Seite.

Um auf wesentlich schnellerem Wege Leder zu erzeugen, hat man vor allen Dingen eine genaue Kenntniss unserer Gerbmaterialien nöthig; man muss wissen, welchen davon schwellende, gerbende oder beide Eigenschaften zugleich zukommen. Algarobilla, Dividivi, Fichtenrinde; Myrobalanen, Mimosarinde zeigen ausgesprochene Schwellungseigenschaften; diese Produkte enthalten neben ihren Tanninen Glycoside und Zucker in beträchtlicher Menge. Eine andere Gruppe hat Schwellungs- und Gerbungseigenschaften zu gleicher Zeit, der Gehalt an Zucker ist hier ein geringerer. Dazu gehören: Eichenrinde, Eichenholz, Kastanienrinde und Holz, Weidenrinde, Wallonenfrüchte. Eine dritte Gruppe zeigt nur vorwiegend Gerbungseigenschaften; dahin rechnen wir: Gambir, Catechu, Quebracho.

Das Gerbstoffmaterial par excellence ist die Eichenrinde, sowie auch der Gerbstoff des Eichenholzes; in diesen Gerbstoffen befindet sich dasjenige Material, welches durch Schwellung und Gerbung zu gleicher Zeit das vollkommenste Leder, welches wir kennen, zu liefern im Stande ist.

Das erste Streben des Gerbers war nun darauf gerichtet, ein möglichst die Eichenrinde ersetzendes, selbstredend billigeres Gerbstoffmaterial zu finden, was auch in einigermassen zufriedenstellender Weise geglückt ist. Wir meinen die Mischung von Myrobalan und Gambir oder Fichtenrinde und Quebracho. Für viele Fälle wird Eichenrinde ersetzt und wird das Leder tadellos, wenn auch die Färbung desselben sehr häufig nicht mit derjenigen der Eichengerbung genau übereinstimmt.

Erste Bedingung bei der Schnellgerbung ist nun das Gerben mit Extrakt. Ich will damit aber ja nicht gesagt haben, dass die ausschliessliche Verwendung von käuflichem Extrakte gemeint sei; denn von vielen Fabriken wird zur Schnellgerbung vollständig untaugliches Extrakt auf den Markt gebracht, deshalb untauglich, weil nicht gereinigt, geklärt und entfärbt. Das gilt nun gerade vom Eichen-, Fichten- und Quebrachoextrakte; stellt man sich beispielsweise eine Lösung von Quebrachoextrakt dar, d. h. man löst flüssiges oder festes Quebrachoextrakt in kochendem Wasser und verdünnt bis zu der zum Gerben gewünschten Stärke, dann wird man bald bemerken, dass sich schon nach kurzer Zeit Harzkörperchen, Pflanzenschleim und Farbstoffantheile ausscheiden. Diese Aus-

scheidung ist bei manchen Extrakten so stark, dass sich beim Gerben auf der Haut eine förmliche Schmiere festsetzt. Die Hautporen verstopfen sich und mit dem Weitergerben ist es vorbei, wenn nicht Abhülfe geschaffen wird.

Einmal für allemal werden diese Missstände vermieden, wenn die Gerbstoffextraktfabrikanten geklärte, entfärbte, von Harzen, Pflanzenschleim und Farbstoffen befreite Extrakte fabriziren. Die von mir erfundenen und bereits seit einigen Jahren in bedeutenden Gerbstoffextraktfabriken, z. B. in den Fabriken der Millers Tanning Co. Lt. London, in der Mitrowitzer Eichenholzextraktfabrik in Mitrowitz in Slavonien u. s. w. eingeführte Klärungsmethode habe ich neuerdings durch eine ausserordentlich wirksamere ersetzt (Verfahren zur elektrolytischen Klärung und Entfärbung von Gerbstoffextrakten), und ist zu erwarten, dass noch in diesem Jahre danach gefertigtes Extrakt auf den Markt kommt und alsdann oben geschilderte Missstände in Zukunft gänzlich vermieden werden.

Wir sind uns nun darüber klar, dass die Anwendung der geklärten und entfärbten Extrakte zur Schnellgerbung unbedingt nothwendig sind; die Poren der Haut stehen nunmehr ungehindert dem schwellenden und gerbenden Agens offen und die Gerbung muss schon aus diesem Grunde eine bedeutend exaktere und raschere sein, was auch durch Versuche nachgewiesen wurde. Ferner sind zur Schnellgerbung noch mehrere mechanische und andere Hülfsmittel nothwendig, z. B. Bewegung der Häute und Brühen (Walkfass), Zusätze (Terpentinöl u. s. w.), um die Porenöffnung noch zu erhöhen, Temperaturregulirung der Gerbstoffbrühen u. a. m.

Durch alle diese Hülfsmittel ist man im Stande, für einige Lederarten eine beträchtliche Gerbebeschleunigung hervorzubringen, welche jedoch vollständig durch die Beschleunigung der elektrischen Gerbeverfahren überholt wurde, besonders durch die Verfahren von Worms & Balé, sowie dessen Ableger das Groth'sche Verfahren schliesslich durch das deutsche elektrische Gerbeverfahren vom Vortragenden.

Die Beschleunigung der Gerbedauer ist also der vornehmste Zweck jedes elektrischen Gerbeverfahrens, selbstredend ohne dadurch die Qualität des erzeugten Leders zu beeinträchtigen. Dieses Ziel ist hingegen weder vom Worms & Balé'schen, noch vom Groth'schen Verfahren vollständig erreicht worden, auch liessen beide Verfahren nur die Herstellung von leichteren Ledersorten zu, jedoch ergab das Groth'sche Verfahren in dieser Hinsicht gegen das Worms & Balé'sche eine merkliche Verbesserung, freilich auf Kosten der Gerbebeschleunigung.

Der Worms & Balé'sche Apparat, welcher die Verbindung von Bewegung und Strom ermöglicht, hat die Form einer Trommel von 3,5 m Durchmesser und 2,5 m Länge; er fasst ca. 12 000 Liter und ist im Innern des Cylindermantels in regelmässigen Abständen mit kurzen geglätteten Zapfen gespickt. Am Cylindermantel befinden sich in gleichmässiger Entfernung von einander vier quadratische Mannlöcher, welche durch Klappen mit Bajonnettverschluss dicht verschlossen werden können, ferner sind noch in der Mitte des Mantels in gleichen Abständen vier Hähne angebracht, welche zum Ablassen der Brühen dienen.

Die Trommel dreht sich um ihre Achse (nicht durch die Trommel hindurchgehend), welche ihre Lager in gusseisernen Trägern hat, die Trommel ist aber so aufgestellt, dass ungefähr $^2/_3$ davon über dem Fussboden sich befinden, der andere Theil ragt in eine cementirte, geneigte Längsrinne hinein, welche den Zweck hat, die abgelassenen Brühen aufzunehmen und einem Sammelbassin zufliessen zu lassen.

Der elektrische Gleichstrom wird von einer kleinen Grammecompoundmaschine geliefert, läuft in übersponnenen Drähten auf zwei isolirte Klemmen, von da durch je eine Feder, diese Federn schleifen auf zwei Kupferstreifen, welche beide rund um die Trommel gelegt sind und welche ihrerseits je mit ihren Elektroden wieder in Verbindung stehen. Die Elektroden sind aus Kupferdraht und am inneren Cylindermantel befestigt.

Will man nun eine Gerbung vornehmen, so werden die Blössen, welche nach alter Weise erhalten wurden, durch ein Mannloch der Trommel in dieselbe geschafft (ca. 700 kg), dann ca. 5000 l Eichenextraktlösung von 3° Bé. hinzufliessen lassen, dann werden noch für jede Trommel zwei Handfässchen Terpentinöl hinzu gefügt und die Mannlöcher alsdann dicht verschlossen. Hierauf wird die Trommel in Bewegung gesetzt (Riemenscheibe mit Treibriemen) und zugleich lässt man einen Strom von 11,5 Ampère und 74 Volt durch den Apparat hindurchgehen.

Die Umdrehung und die Elektrolyse dauern je nach der Natur der Haut 48—144 Stunden.

Während des Gerbeprozesses entsteht eine beträchtliche Temperaturerhöhung auf 30° C., ebenso eine Druckbildung, hervorgerufen durch ein elektrolytisch erzeugtes Gasgemenge. Von Vortheil dürfte diese hohe Temperatur bei der Ledererzeugung gerade nicht sein.

Ein weiterer Hauptfehler des Verfahrens ist ohne Frage die Trommelwalke; denn hierdurch wird das Leder erfahrungsgemäss weich, locker und lappig.

Das Verfahren von Groth sucht diesen Fehler nach Kräften zu verbessern, indem die Häute in Rahmen gespannt werden und sich hierin bewegen.

Das Leder, welches nach diesem Verfahren geerbt wurde, ist besser als das nach Worms & Balé hergestellte, die Gerbedauer ist aber auch eine längere. Schwerere Ledersorten, wie schweres, mittleres und gewöhnliches Vache lassen sich nicht in der kurzen Zeit herstellen, wie beide Patentinhaber angeben.

Hier reichen 3 Monate nicht aus, gegenüber der Angabe von 6 Tagen, dies gilt besonders vom Groth'schen Verfahren für schwere Ochsenhäute; denn das Worms & Balé'sche kann für schwerere Ledersorten gar nicht, höchstens für ganz leichtes Vache noch in Betracht kommen und dieses Leder ist trotz aller Bearbeitungen noch locker genug.

Das deutsche elektrische Gerbeverfahren des Vortragenden gestattet, leichte und schwere Ledersorten marktfähig in 3 bis 6 Tagen herzustellen.

Der Apparat ist folgendermaassen konstruirt:

In einer Grube oder einem Gerbebassin hängen die Häute, aus einer benachbarten Grube wird die Gerbstoffbrühe durch eine starkwirkende Pumpe (600 — 1000 l per Minute) in das Gerbebassin, worin die Häute hängen und welches einen doppelten Siebboden besitzt, hineingepumpt und durch das Sieb gleichmässig der Druck vertheilt. Das Gerbebassin ist mit einem Ueberlaufrohre nach dem benachbarten Bassin versehen und beginnt von hier aus der Kreislauf durch die Pumpe kontinuirlich von neuem.

Das Gerbebassin besitzt eine Kapazität von 15000 l (3 m lang, 2 m 5 cm tief, 2 m breit), die vernickelten Kupferelektrodenplatten sind sich gegenüber an den beiden Längswandungen des Bassins aufgestellt, so dass der Strom quer durch die Häute passiren muss. Ueber dem Brühenbassin ist noch ein kleines Extraktreservoir angebracht, um die Gerbstofflösung nach Bedarf zu verstärken.

In der Stromleitung von Pol zu Pol der Siemens'schen Gleichstrommaschine (sogenannte Schiffsmaschine) befand sich ein Widerstand, Ampèremeter und das Voltameter parallel geschaltet.

Bei meinen Versuchen kam ich dann zu nachstehendem Resultate:

Nach 72 Stunden war leichtes Vache tadellos gar, schweres Vache nach 5, schwere Ochsen nach 6 Tagen. Die Farbe war bei Anwendung von nichtgeklärtem Extrakte mangelhaft, wurde aber ausgezeichnet hell und sehr gut bei Verwendung von Mitrowitzer Eichenholzextrakt mit einem geringen Zusatze von Hemloextrakt. Gearbeitet wurde bei 12 Ampère und 60 Volt.

Die Analysen ergaben, dass sich das elektrisch gegerbte Leder hinsichtlich seiner Zusammensetzung nach nicht von dem auf alte Weise gegerbten Leder unterscheidet.

Art des Leders	Gerbedauer	Wasser	Nicht gebundener Gerbstoff	Gebundener Gerbstoff	Thierische Faser
Schweres Rind .	altes Verfahren ca. 1 Jahr	12,0	3,8	36,0	42,1
Schweres Rind .	neues Verfahren 72 Stunden	13,9	2,7	38,9	39.5

Es ist auf alle Fälle schwierig anzugeben, worin die Wirkung bei der elektrischen Gerbung eigentlich besteht, doch deutet alles darauf hin, da sowohl Gleichstrom als auch Wechselstrom (elektrisches Gerbeverfahren von Abom und Landin gerbt in 3 Monaten Leder mit Zuhülfenahme des Wechselstromes, was sonst 6—10 Monate beanspruche), dass der endosmotische Prozess durch den Strom beschleunigt wird.

Gaulard und Silvanus Thompson haben diese Ansicht schon 1890 ausgesprochen. Ich schliesse mich dieser Ansicht an, glaube aber, dass den Häuten während des Gerbeprozesses auch die Rolle von intermediären Elektroden zufällt."

Wie die Mittheilungen Foelsing's zeigen, erfordert die Arbeit eine sehr hohe elektromotorische Kraft, eine Thatsache, die auch Referent bestätigen kann. Eine andere Thatsache ist aber auch die, dass bei der Elektrolyse von Tanninlösungen Stoffe auftreten, welche der Gerber aus seinen Gruben fern zu halten suchte, nämlich alle die auch bei der Gallussäure-Gährung entstehenden Produkte. Dies waren die Gründe, weshalb Referent der elektrochemischen Gerbung kein Vertrauen entgegenbringen konnte. Da Foelsing's Versuche aber überraschend günstige Ergebnisse aufweisen, so wird die elektrolytische Veränderung der Gerbstoffe bei diesem Verfahren wohl in den Hintergrund treten. Dazu kommt die kurze Zeitdauer der elektrischen Gerbung, so dass, selbst wenn sich durch Elektrolyse eine gewisse Menge der oben erwähnten schädlich wirkenden Substanzen bilden sollte, diese letzteren nicht die Zeit finden, ihre nachtheilige Wirkung auf bereits gegerbte Hautschichten auszuüben, wie in den viele Monate dauernden alten Prozessen.

Verschiedene Hülfsapparate für elektrochemische Laboratorien und Betriebe.

Ueber die Fabrikation von Kohleelektroden in Amerika bringt Electrical World (New York) eingehende Mittheilungen, die auszugsweise auch in der Zeitschrift für Elektrochemie (1895/96, II) wiedergegeben sind.

Nach einer anderen Mittheilung der Electrical World stellen Shrewsbury und Dobell Kohlekörper von verschiedener Leitfähigkeit dadurch her, dass sie die aus Mager- und Backkohle mit Zusätzen von Theer und Pech als Bindemittel gepressten Kohlekörper je nach ihrer späteren Bestimmung verschiedenen Temperaturen aussetzen. Sie wollen auf diese Weise sowohl isolirende, wie den Graphit an Leitfähigkeit übertreffende Kohlekörper herstellen.

Acheson (U. S. A. P. Nr. 542982 vom 23. Juli 1895) will Koks dadurch für die Elektrodenfabrikation brauchbar machen, dass er ihn bis zur Verflüchtigung der Verunreinigungen elektrisch erhitzt. Man denke sich einen Schachtofen, wie er zum Brennen von Kalk benutzt wird, mit Koks beschickt. Mit Hülfe von Elektroden, die unmittelbar unter der Naht eingeführt werden, soll ein zur Erzeugung der erforderlichen Temperatur ausreichender Strom durch die hier langsam hinabgleitende Beschickung hindurchgeführt werden.

Um feinkörnige Erze oder Hüttenprodukte als Anoden verwenden zu können, sollen dieselben nach Günther (D. R. P. Nr. 78564) zwischen zwei vertikal und in geringer Entfernung von einander aufgestellten Treppenrosten aus nichtleitendem Materiale hinabgleiten, während ebenfalls zwischen diesen Rosten mit durchlochten Schutzhüllen versehene Kohlestäbe als Zuleiter hängen. Am unteren Ende des Rostes befindet sich eine Austragevorrichtung für das extrahirte Erz.

Ueber einige Arbeiten in Bezug auf Nebenelektroden (Delvalez), indirekte Elektrolyse (Andreoli), Mittelleiter (Löb) behalten wir uns vor im nächsten Bande unseres Jahrbuches zu berichten, da die Arbeiten zum Theil noch nicht abgeschlossen sind, und doch am besten im Zusammenhange besprochen werden.

Diejenigen, welche mit Diaphragmen zu arbeiten, und über die zum Theil noch unaufgeklärten Ursachen der Zerstörung dieser Apparattheile zu klagen haben, werden in den Mittheilungen von Roberts-Austen (Engineering 1895, Bd. 59, S. 742) über seine Erfahrungen bei Wiederholung der Versuche von Warburg und Teget-

meyer (Wiedemann's Annalen 1884, Bd. 21, S. 622) über die Elektrolyse von Glas werthvolle Aufschlüsse finden. Warburg und Tegetmeyer arbeiteten wie folgt:

Eine Zelle eines durch eine mehrere Millimeter dicke Glasplatte in zwei Hälften getheilten Gefässes wurde mit Natriumamalgam, die andere mit reinem Quecksilber gefüllt. Bei einer Temperatur von 200° C. beobachtete man den Beginn einer schwachen Leitfähigkeit des Natron-Kalk-Glases für den von einer Planté-Batterie erzeugten Strom. Nach 30 Stunden waren 0,05 g Na in das reine Quecksilber übergetreten. Das Amalgam hatte eine entsprechende Natriummenge verloren. Das Glas schliesslich zeigte weder Gewichtsverlust, noch irgend welche Einbusse seiner Durchsichtigkeit oder sonstiger Eigenschaften.

Benutzte man an Stelle des Natriumamalgams Lithiumamalgam, so nahm das reine Quecksilber ebenfalls Natrium auf, das Glas wurde aber an der Lithiumamalgamseite trübe. Diese Trübung verbreitete sich allmählich durch die ganze Glasplatte, und liess sich dann in dem ursprünglich reinen Quecksilber auch Lithium nachweisen. Das Glas selbst, in welchem ein Theil des Natriums durch Lithium ersetzt war, zeigte sich sehr empfindlich, zerbrechlich und hatte, wie gesagt, seine Durchsichtigkeit verloren.

Bei Benutzung von Kaliumamalgam liess sich kein Natrium aus dem Glase verdrängen.

Aus diesen Versuchen folgt, dass unter diesen Umständen ein Metall nur dann durch ein anderes verdrängt werden kann, wenn Atomgewicht und Atomvolumen des letzteren geringer sind, als das Atomgewicht und Atomvolumen des ersten:

	Li	Na	K
Atomgewicht:	7	23	39
Atomvolumen:	15,98	16,04	24

Roberts-Austen fand die Angaben von Warburg und Tegetmeyer vollständig bestätigt. Er arbeitete unter sonst gleichen Bedingungen bei Temperaturen von 250—300° C. Sein Versuchsapparat findet sich in Fig. 194 abgebildet: Ein mit Quecksilber gefülltes Probirrohr *a* war in das mit Amalgam gefüllte weitere Rohr *b* eingesetzt. Durch Eisendrähte standen Amalgam und Quecksilber mit der Stromleitung in Verbindung. Sechs solcher Zellen waren in einem gusseisernen, mit Thonmantel *D* umgebenen Kasten *C* angeordnet, der von unten geheizt werden konnte. Auf dem Schaltbrette *E* befinden sich sechs Sicherungen *F* und ebensoviele Queck-

silbernäpfe, zur Herstellung der Verbindung jeder einzelnen Zelle mit dem Galvanometer *G*.

Bei einer elektromotorischen Kraft von 100 Volt belief sich die Stromstärke auf durchschnittlich 0,001 Ampère, stieg jedoch zeitweise auf 0,02 Ampère. Dünne Glaswände bekommen leicht kleine Risse und wurde dann durch den nun frei durchtretenden Strom die Oeffnung zu einem runden Loche verschmolzen, so dass bei weiteren Versuchen Bleisicherungen in die Stromleitungen der Versuchsapparate eingeschaltet werden mussten. Eine einfache Diffusion war ausgeschlossen, da ohne Strom auch kein Natrium vom Amalgam in das Quecksilber überging.

Ausser mit den von Warburg und Tegetmeyer benutzten Amalgamen wurden auch Versuche mit Gold- und Kupferamalgam

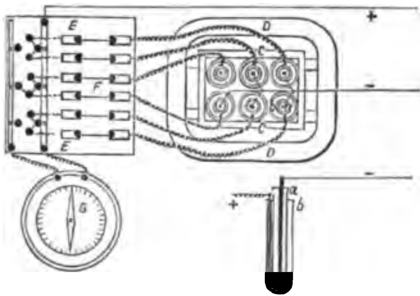


Fig. 194.

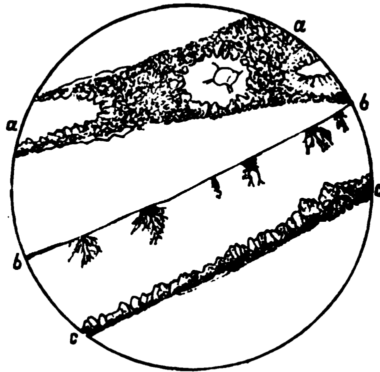


Fig. 195.

angestellt. Zwar wurde trotz langer Versuchsdauer kein Gold durch das Glas hindurchgebracht, doch war das Glas an der Amalgamseite von Gold gefärbt; auch zeigten sich kleine Goldtheile in der Nähe der Oberfläche in das Glas eingebettet. Ein gleiches Resultat ergab der Versuch mit Kupferamalgam. Bei diesen Versuchen wurde die Temperatur möglichst hoch gehalten.

Von einem anderen Versuche mit Silberamalgam wurde ein sehr schöner Dünnschliff erhalten, dessen Bild in zwanzigfacher Vergrösserung in Fig. 195 wiedergegeben ist. Der zwischen den Linien *bb* und *cc* liegende Theil stellt diesen Schliff her. Das Material war eine Bleiglasplatte. Von der Wand *cc* aus ist das Silber in das Glas eingedrungen, während sich auf der andern Seite *bb* eigenartige Kanäle gebildet haben. Der mit *aa* bezeichnete Theil des Bildes stellt eine Ansicht der Amalgamseite der Glasplatte in gleicher Vergrösserung dar.

Der Diaphragmenkasten von Pieper (D. R. P. Nr. 78 732 vom 20. Januar 1894 ab) ist identisch mit Engl. P. Nr. 15 276 von 1894, über welches wir im vorigen Jahre berichtet haben.

Camboul empfiehlt Diaphragmen, welche aus zwei dünnen porösen Wänden mit einer zwischen denselben befindlichen Salzlösung bestehen (Engl. P. Nr. 9806 von 1895). Dieser Vorschlag sagt genau dasselbe wie die Patente der Farbewerke vormals Meister Lucius und Brüning, Le Sueur, Bailey & Guthrie, Störmer. Vergl. dieses Jahrbuch Bd. I, S. 213.

Kellner (D. R. P. Nr. 79 258) bringt Seife als geeignetste Diaphragmensubstanz bei der Elektrolyse von Alkalichlorid-Lösungen in Vorschlag. Man soll die Seifen direkt, in Platten gegossen oder mit Glaswolle, Asbest und ähnlichen Einlagen verwenden. Dadurch, dass die zu elektrolysirende Salzlösung dem Anodenraume zugeführt wird, soll eine Diffusion von Aetzalkali aus dem Kathodenraume vollständig vermieden werden.

Hargreave's und Bird's Diaphragmen-Elektroden, wie sie in den hier schon mehrfach erwähnten Apparaten derselben Erfinder Verwendung finden, werden dadurch hergestellt, dass man das breiförmige Diaphragmenmaterial, z. B. Asbest mit Bindemittel, auf der einen Seite einer durchlässigen, zweckmässig aus Metalldrahtnetz bestehenden Elektrode ausbreitet und die Masse dann erhärten lässt. D. R. P. Nr. 85 154.

Als Diaphragmen empfehlen die Anciennes Salines domaniales de l'est (D. R. P. Nr. 82 352 vom 28. August 1894) Platten, Röhren, Töpfe, Kästen u. dergl. aus natürlich vorkommenden oder künstlich hergestellten Erdalkalicarbonaten, besonders aus Kalkstein.

Für Laboratoriumsversuche hat Oettel (Zeitschrift für Elektrochemie 1895, Bd. II) einen äusserst praktischen Maximumausschalter konstruirt, welcher im Gegensatz zu den üblichen Bleisicherungen in sehr bequemer Weise die Stromverbindung wieder herzustellen ermöglicht und ausserdem mit einem Alarmsignal verbunden werden kann. Derselbe sei nachfolgend beschrieben.

Im Stromkreis sind zwei Quecksilbernäpfe *a* und *b* angebracht, zwischen welchen ein aus Kupferblech gebogener Bügel *c* die metallische Verbindung bewirkt. Dieser Bügel ist jenseits des einen Quecksilbernapfes so verlängert, dass er durch das Gewicht des überhängenden Theils umzukippen, also die Stromverbindung zu lösen, bestrebt ist. Ferner ist in den Stromkreis ein Stückchen dünner Nickelindraht *d* eingeschaltet, welcher mit Weichloth an die Kupferleitung gelöthet und dazwischen zu einem spitzen Winkel aufgebogen

ist. Die Länge beträgt 20 mm. An der Biegung ist ein Faden *e* angeknüpft, welcher durch eine Führungsöse *f* gezogen ist und den überhängenden Theil des Kupferbügels hoch hält, wodurch die Stromverbindung hergestellt ist. Steigt nun aus irgend einer Ursache die Stromstärke über das zulässige Maass, so geräth der Nickelindraht an der Biegung zum Glühen, brennt den Faden durch, und der niederfallende Kupferbügel bewirkt die Unterbrechung des Stromes. Zweckmässig lässt man den Bügel bei diesem Niederfallen einen Klingelkontakt *g* schliessen, um auf die Störung aufmerksam gemacht zu werden. Nach Beseitigung der Störung wird der Faden am Bügel etwas nachgelassen, am Nickelindraht ein neuer Knoten geknüpft, und die Sicherung ist wieder fertig. Nachstehende Fig. 196 zeigt die schematische Einrichtung.

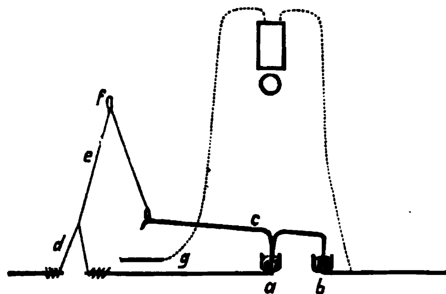


Fig. 196.

Der Spannungsverlust ist sehr gering, weil die freie Länge des Nickelindrahtes nur 20 mm beträgt. Die Stromstärke, bei welcher der Draht zum schwachen Glühen geräth, hängt ausser vom Durchmesser noch von einigen Nebenumständen ab. Bei starker Kupferleitung, welche rasch Wärme abführt, ist eine etwas höhere Stromstärke nöthig, als bei schwacher Leitung; ein sehr spitzwinkelig aufgebogener Draht glüht etwas leichter, als ein geradlinig ausgespannter. Bei ungeänderter Anordnung erfolgt das Durchbrennen des Fadens mit bemerkenswerther Zuverlässigkeit bei derselben Stromstärke. Zur annähernden Bestimmung des Drahtdurchmessers mag folgende Zahlenreihe dienen:

Drahtstärke	erglüht bei
0,2 mm	2,3 Amp.
0,3 „	3,5 „
0,4 „	5,5 „
0,5 „	7,0 „

Erwartet man bei einem Versuch ein langsames Anwachsen der Stromstärke und will bei einem gewünschten Betrag derselben benachrichtigt sein, so stellt man zwischen den Quecksilbernäpfen noch eine zweite Verbindung durch einen Draht her; der beim Abbrennen des Fadens herabfallende Kupferbügel löst dann nur das Klingelsignal aus, ohne den Strom zu unterbrechen.

Um an Leitungsmaterial für lange Reihen von Elektroden elektrolytischer Apparate zu sparen, wurden die einzelnen Drähte nach Leith und The Electrochemical Company (Engl. Patent

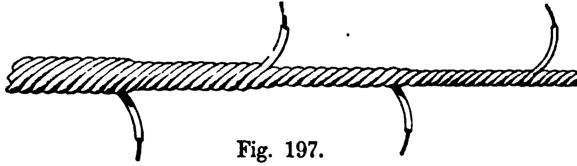


Fig. 197.

Nr. 25 340 von 1894) in der Weise zu einem Kabel aufgewickelt, dass der längste Draht innen liegt, während die übrigen in der in Fig. 197 dargestellten Weise über denselben gewickelt sind.

Empfehlenswerthe Veröffentlichungen
aus dem Jahre 1895.

Mathematik, Physik, Mechanik, Elektrotechnik.

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Von W. Nernst, o. ö. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Göttingen und A. Schönflies, a. o. Professor der Mathematik an der Universität Göttingen. Verlag von Dr. E. Wolff, München und Leipzig, 1895.

Elementares Lehrbuch der Mechanik. Von Oskar Hoppe, Professor an der kgl. Bergakademie zu Clausthal. Verlag von Arthur Felix, Leipzig.

Die Lehre von der Elektrizität. Von Geheimrath Professor Dr. G. Wiedemann-Leipzig. IV. Auflage. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1894.

Elektrizität und Licht. Von Dr. O. Lehmann, Grossherzogl. Bad. Hofrath und Professor an der techn. Hochschule in Karlsruhe. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1895. Preis 7 Mk.

Die Elektrizität und ihre Anwendungen. Von Dr. L. Graetz, a. o. Professor an der Universität München. V. Auflage. Verlag von J. Engelhorn, Stuttgart, 1895. Preis 7 Mk.

Nikola Teslas Untersuchungen über Mehrphasenströme und über Wechselströme hoher Spannung und Frequenz, zusammengestellt von Thomas Comerford Martin. Autorisirte deutsche Ausgabe von H. Maser. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S, 1895. Preis 15 Mk.

Lehrbuch der magnetischen und elektrischen Maasseinheiten, Messmethoden und Messaparate. Von Dr. Leo Grunmach, Professor an der technischen Hochschule zu Berlin. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1895. Preis 16 Mk.

Ueber Isolations- und Fehler-Bestimmungen an elektrischen Anlagen. Von Dr. O. Frölich-Berlin. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1895.

Elektrotechnisches Wörterbuch von Sack und Wilke. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig, 1895. Preis 4,50 Mk..

Theoretische und technische Chemie.

Roscoe-Schorlemmer's **Lehrbuch der anorganischen Chemie,** von Professor Sir Henry E. Roscoe uud Geheimrath Prof. Dr. A. Classen. III. gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1895.

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige von Dr. Georg Lunge, Prof. der technischen Chemie am eidgen. Polytechnikum in Zürich. Zweiter Band: Sulfat, Salzsäure, Leblanc-Verfahren. II. Auflage. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1894.

Hüttenkunde von Th. Beckert, Direktor der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg und Dr. Albano Brandt, Dozent an der Königl. technischen Hochschule zu Charlottenburg. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1895.

Das Berg- und Hüttenwesen des Oberharzes. Unter Mitwirkung einer Anzahl von Fachgenossen aus Anlass des VI. allgemeinen Bergmannstages zu Hannover herausgegeben von N. Banniza, Oberbergrath; F. Klockmann, Dr. phil., Professor; A. Lengemann, Bergrath; A. Sympher, Bergrath. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart. Preis 10 Mk.

Modern Copper Smelting. By Edward Dyer Peters. VII. ed. The Scientific Publishing Co., New York and London, 1895. Preis 5 $.

Theoretische und technische Elektrochemie.

Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre. Von Dr. Wilhelm Ostwald, Professor der Chemie an der Universität Leipzig. Verlag von Veit & Comp. Leipzig 1894/95. Preis 28 Mk.

Die Grundzüge der wissenschaftlichen Elektrochemie auf experimenteller Basis. Von Dr. R. Lüpke-Berlin. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1895.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von Dr. Max Le Blanc, Privatdozent an der Universität Leipzig. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig, 1895.

Neuerungen in der quantitativen Analyse durch Elektrolyse von Geheimrath Prof. Dr. Alex. Classen. Sonderabdruck aus der Ztschr. f. Elektrochemie und 3. Band der Encyklopädie der Elektrochemie. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1895.

Elektrochemische Analyse von Edgar F. Smith, Professor der Chemie an der Universität zu Philadelphia. Autorisirte deutsche Ausgabe nach der zweiten amerikanischen Auflage übersetzt von Dr. Max Ebeling. Berlin, Weidmann'sche Buchhandlung, 1895. Preis 2,50 Mk.

Die Primär-Elemente. Nach H. S. Caharts amerikanischem Werke deutsch bearbeitet von Dr. Paul Schoop. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1895. Preis 8 Mk.

Die Sekundär-Elemente von Dr. Paul Schoop. Verlag von W. Knapp, Halle a. S., 1895.

Vollständiges Handbuch der galvanischen Metall-Niederschläge von Dr. G. Langbein-Leipzig. Verlag von J. Klinkhardt, Leipzig, 1895.

Elektro-Metallurgie von Dr. W. Borchers. II. Auflage, 1895. Verlag von Harald Bruhn, Braunschweig. Preis geb. 16 Mk.

Regelmässig erscheinende Werke.

(Jahresberichte, Kalender u. dgl.)

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährige Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesammtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre. Herausgegeben von Dr. Karl Strecker und Dr. Karl Kahle. VII. Jahrgang. Das Jahr 1893. 1. und 2. Heft. Berlin, 1895. J. Springer.

Jahrbuch der Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. Richard Meyer-Braunschweig. IV. Jahrgang. 1894. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1895.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1894. Im wissenschaftlichen Theile bearbeitet von Dr. W. Nernst, ord. Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie. Im technischen Theile bearbeitet von Dr. W. Borchers, Lehrer an der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1895. Preis 10 Mk.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1894, von Dr. F. Fischer. Verlag von O. Wigand, Leipzig, 1895.

The Mineral Industry. Vol. III. Edited by Richard P. Rothwell. The Scientific Publiching Co., New York und London, 1895. Preis 5 Dollars.

A. v. Kerpely's **Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik** im Jahre 1892. Herausgegeben von Th. Beckert, Direktor der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg. Verlag von Arthur Felix, Leipzig.

Reichs-Chemiker-Kalender für 1896 von Dr. K. Hoffmann. Verlag von W. Malende, Leipzig. Preis geb. 3,50 Mk.

Fehland's **Ingenieur-Kalender** für 1896; herausgegeben von Th. Beckert und A. Polster. Verlag von J. Springer, Berlin.

Berg- und Hütten-Kalender für 1896. Verlag von G. D. Bädeker, Essen.

Uppenborn's **Kalender für Elektrotechniker** für 1896. Verlag von R. Oldenbourg, München und Leipzig.

Vorträge und andere kürzere Abhandlungen.

Eine Diskussion der Kräfte der chemischen Dynamik. Drei Vorträge von Dr. Ludwig Stettenheimer. Verlag von H. Bechhold, Frankfurt a. M., 1895. Preis 6 Mk.

Die galvanische Verzinkung des Eisens von Carl Richter. Leipzig, Quand & Händel, 1895.

Ueber die Aufgaben und Ziele der Elektrochemie. Von Prof. Dr. Richard Meyer. Vortrag, gehalten bei der öffentlichen Preisvertheilung in der Aula der herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig am 14. Dezember 1894. Sonderabdruck aus der „Naturwissenschaftlichen Rundschau" (X. Jahrg. Nr. 6 u. 7). Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Die Elektrizität im Dienste der chemischen Industrie. Rede des Herrn Prof. Dr. Häussermann. Konrad Wittwer's Verlag, Stuttgart, 1895.

Die Metallcarbide und ihre Verwendung von Professor Dr. Felix B. Ahrens bilden das erste Heft des ersten Bandes einer im Verlage von Ferdinand Enke, Stuttgart, erscheinenden Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Das Universal-Elektrodynamometer von Karl Zickler, Professor der Elektrotechnik an der k. k. technischen Hochschule in Brünn. Verlag von J. Springer, Berlin, und R. Oldenburg, München. Preis 1 Mk.

Alphabetisches Autoren-Register.

Alphabetisches Sach-Register.

Halle a. S., Buchdruckerei des Waisenhauses.

